Über die Umsetzung von Malonsäureestern mit Arylaminen zu 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolinen und über die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes des 7,8-Benz-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Martin Riedel

aus Berlin

Tag der Promotion: 25. Juli 1940.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1940.

1940

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg-Aumühle

N 28

Referenten: Prof. Dr. Baumgarten
Prof. Dr. Leuchs.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0136

Inhalt.

Seite

Allgemeiner Teil.

Die Umsetzung von Malonsäureestern mit Arylaminen.

Die Umsetzung von Anilinderivaten mit Malonsäureestern.

Einleitung 1
Einfluß von Kernsubstituenten auf die Kondensation von Malonsäureestern mit Arylaminen 3
Einfluß von Substituenten in der Aminogruppe des Arylamins auf die Kondensation mit Malonestern 5
Einfluß von Substituenten in der Esterkomponente auf die Kondensation mit Arylaminen 8

Die Umsetzung von Aminoderivaten anderer Ringsysteme mit Malonsäureestern.

Umsetzung von α-Naphthylamin mit Malonestern 11
Umsetzung von Aminopyridinen mit Malonestern 11
Umsetzung von Indol mit Malonestern 13
Umsetzung von Carbazol und 3-Nitrocarbazol mit Malonestern .. 14

Die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes des 7,8-Benz-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (α-Naphthochinolons).

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch 17
Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Unterchloriger Säure..... 23
Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Salpetersäure 28

Experimenteller Teil.

Die Umsetzung von Malonsäureestern mit Arylaminen.

Die Umsetzung von Anilinderivaten mit Malonsäureestern.

Umsetzung von Anilin mit Malonsäurediäthylester 30
Thermische Zersetzung von Malonsäuredianilid 31
N-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin 32
Umsetzung von Acetanilid mit Malonsäurediäthylester 32
Thermische Zersetzung von Cyanmalonsäureäthylesteranilid 32
Umsetzung von Anilin mit Methantricarbonsäuretriäthylester 33
Umsetzung von Anilin mit Mesoxalsäurediäthylester 33

Seite

Die Umsetzung von Aminoderivaten anderer Ringsysteme mit Malonsäureestern.

7,8-Benz-2,3,4-trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (7,8-Benzchinisatin) 34
Umsetzung von β-Aminopyridin mit Malonsäurediäthylester..... 34
Umsetzung von γ-Aminopyridin mit Malonsäurediäthylester 34
Umsetzung von Indol mit Malonsäurediäthylester und Äthylmalonsäurediäthylester 35
Umsetzung von Carbazol mit Malonsäurediäthylester 35
3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin . 35
3-Phenyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin 36
Umsetzung von Carbazol mit Mesoxalsäurediäthylester 36
Umsetzung von Carbazol mit Methantricarbonsäureester, Brommalonester, Malondiamid und Malonylchlorid 36
Umsetzung von 3-Nitrocarbazol mit Malonsäurediäthylester, Mesoxalsäurediäthylester und Malondiamid 36
Oxydation des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins 37
3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolin 38
Oxydation des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolins 38

Die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes des 7,8-Benz-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins. (α-Naphthochinolons).

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch.

1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon 39
1-Chlorimino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon 39
4-Oxy-2-dichloracetyl-α-naphthylamin 40

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Unterchloriger Säure.

3,3-Dichlor-α-naphthochinolon 41
1-Oximino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon 42

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Salpetersäure.

3,3-Dinitro-α-naphthochinolon 42
3-Mononitro-α-naphthochinolon 42
1-Imino-2-dinitroacetyl-1,4-naphthochinon 43

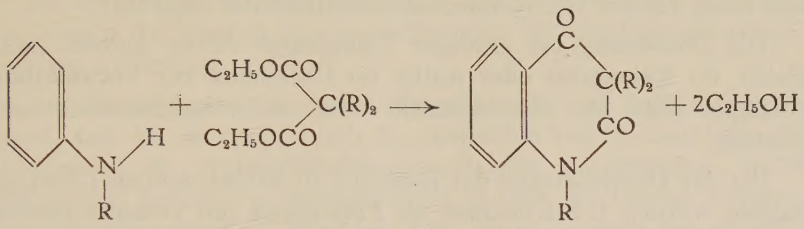
Umsetzungsprodukte des α-Naphthochinolons.

2,4-Dichlor-α-naphthochinolin 43
3-Brom-α-naphthochinolon 44

Allgemeiner Teil.

Die Umsetzung von Malonsäureestern mit Arylaminen.

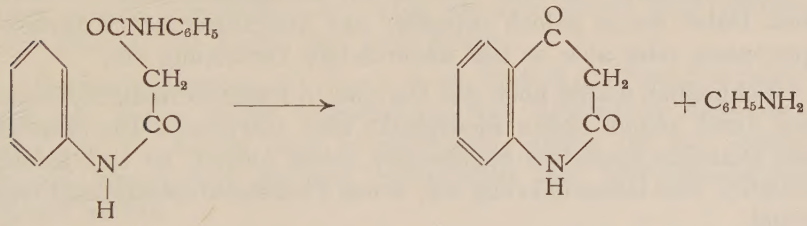
Die von P. Baumgarten und W. Kärgel (1) zum ersten Mal benutzte Methode der thermischen Kondensation von Malonestern mit Arylaminen zu α-Carbostyrilderivaten



(R = Alkyl, Aryl usw.)

zeigt einen neuen einfachen Weg zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen, die einen 4-fach hydrierten Pyridinkern enthalten.

Den genannten Autoren gelang es jedoch nicht, den Grundstoff der Körperklasse, das 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (I) selbst, durch Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Anilin zu erhalten. Es entstand dabei stets nur Malonsäuredianilid (II). Wurde das Dianilid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so fand zwar Abspaltung von Anilin statt, aber es erfolgte nicht Bildung der gewünschten ringgeschlossenen Verbindung (I),



II I

sondern es trat eine anders verlaufende Zersetzung ein.

Es erhebt sich nun die Frage, warum die erwähnte Reaktion nicht zu einem Ringschluß führt, ob nicht unter Umständen durch Variation der Versuchsbedingungen, Einführung von Substituenten die Kondensation eines zweiten Ringes an das Anilin zu erzwingen sei und wie sich Aminoderivate anderer Ringsysteme bei den angeführten Umsetzungen verhalten. Eine Klärung dieser Verhältnisse zu bringen, ist eines der Ziele der folgenden Arbeit.

Um zu untersuchen, ob durch Änderung der Reaktionsverhältnisse bei der Umsetzung von Anilin mit Malonsäurediäthylester Bildung des 4-Oxy-α-carbostyrils erfolgt, wurde die Kondensation unter dem Einfluß erhöhter Temperatur, hocherhitzter Lösungsmittel und unter Zusatz von Kondensationsmitteln durchgeführt.

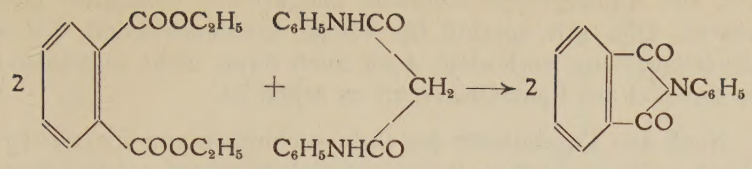
Die Umsetzung bei erhöhter Temperatur führte jedoch, ganz gleich, ob Malonester oder Anilin im Überschuß zur Verwendung gelangte, stets nur zum Dianilid oder zu weitergehender Zersetzung.

Bei der Durchführung der Reaktion in hochsiedenden Lösungsmitteln wurden 1. Nitrobenzol als Flüssigkeit mit verhältnismäßig hoher, 2. Paraffinöl und Dodecanol als Substanzen mit niedriger Dielektrizitätskonstante als Kondensationsmedium verwendet. Das Nitrobenzol sollte durch seine Dissoziationswirkung die Abspaltung von Anilin begünstigen, Paraffinöl und Dodecanol sollten Luftzutritt und eine in unerwünschter Richtung verlaufende Zersetzung verhindern und die Einhaltung einer konstanten höheren Temperatur ermöglichen. Auch hier jedoch konnte nur Malondianilid als Reaktionsprodukt isoliert werden.

Die Verwendung von Natriumalkoholat als Kondensationsmittel führte ebenfalls nur bis zum Malonsäuredianilid.

Die gleichen Versuche wurden mit Malonsäuredianilid wiederholt. Dabei wurde jedoch entweder das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, oder aber es trat andersartige Zersetzung ein.

Schließlich wurde noch das Dianilid in Phthalsäurediäthylester, der durch seinen hohen Siedepunkt eine thermische Dissoziation des Dianilids besonders begünstigen sollte, erhitzt. Es trat jedoch lediglich eine Umamidierung ein, wobei Phthalsäurephenylimid entstand.



$$+ CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5OH$$

Die Beobachtungen von P. Baumgarten und Mitarbeiter bei der Umsetzung von Anilin mit Malonsäurediäthylester konnten also auch unter anderen Versuchsbedingungen bestätigt werden.

Da es so nicht möglich war, das 4-Oxy-α-carbostyril zu erhalten, wurde der Einfluß von Substituenten auf die Kondensationsreaktion untersucht.

Auf Grund des vorhandenen Materials läßt sich ganz allgemein sagen, daß die Methode, durch Kondensation von Malonestern mit Arylaminen zu Tetrahydrochinolinderivaten zu gelangen, durch Einführung bestimmter Substituenten in eine der beiden Kondensationskomponenten — Arylamin bzw. Ester — auch mit denjenigen Aminoverbindungen durchführbar ist, die wie das Anilin nicht in dem in Rede stehenden Sinne reagieren.

Substituenten, die geeignet sind, durch ihre Wirkung die Kondensation so zu beeinflussen, daß Ringschluß stattfindet, können bei der Einführung in das Arylamin einerseits bestimmte Kernsubstituenten, andererseits bestimmte Substituenten eines Wasserstoffs der Aminogruppe sein.

Substituenten, die den Ester derart aktivieren, daß Kondensation in dem gewünschten Sinne erfolgt, sind im allgemeinen die gleichen, die auch das Arylamin reaktionsbereit machen. Dabei kann sowohl Substitution des einen wie auch beider Methylenwasserstoffatome des Esters zum Ziele führen.

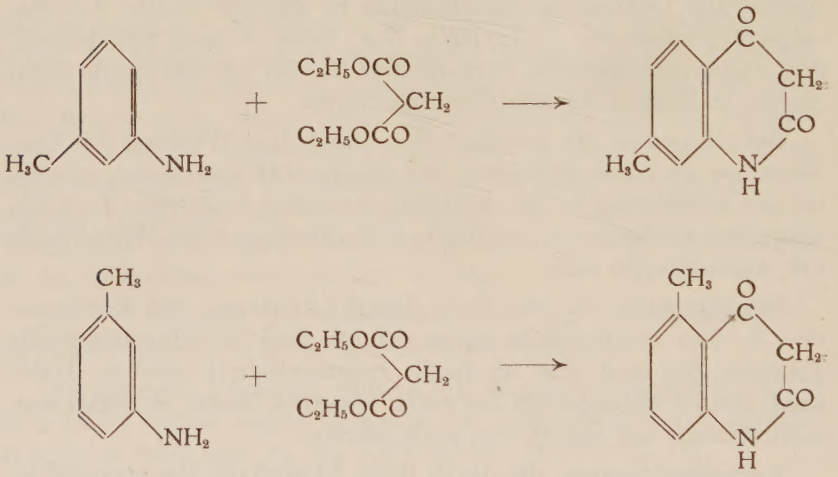
Kernsubstituenten, die durch ihren Einfluß die Reaktionsfähigkeit des Amins derart heraufsetzen, daß Ringschluß stattfindet, sind alle die Atome oder Atomgruppen, welche die der Aminogruppe benachbarte Stellung beeinflussen bzw. protonenlockernd darauf wirken.

Beim Anilin gilt nach den bekannten Substitutionsregeln für den Benzolkern, daß diese Substituenten, wenn sie sich in m-Stellung, „positiven" Charakter, und wenn sie sich in p- oder o-Stel-

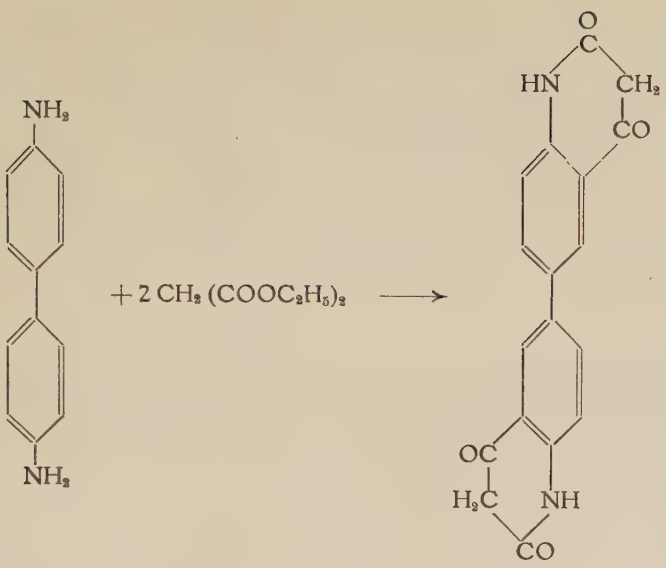
lung zur Aminogruppe befinden, „negativen" Charakter besitzen müssen. Dies gilt speziell für solche Kondensationen, die unter Alkoholspaltung verlaufen, doch auch dann nicht allgemein, wie am Beispiel des Benzidins (s. u.) zu sehen ist.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Svirbely und Warner (2) sind unter „positiven" Substituenten solche zu verstehen, die bei Einführung in den Benzolkern dem Molekül ein Dipolmoment von 0—2,07·10^{-18} e.s.E. erteilen, also nach o- und p- dirigieren, und unter „negativen" Substituenten solche, die dem substituierten Benzol ein größeres elektrisches Moment erteilen und nach m- dirigieren.

Während bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Anilin ein Ringschluß zum α-Carbostyrilderivat nicht erfolgt, wird dies sofort erreicht, wenn m-Toluidin (3) mit Malonsäurediäthylester zur Umsetzung gelangt. Dabei bildet sich 5-bzw.7-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

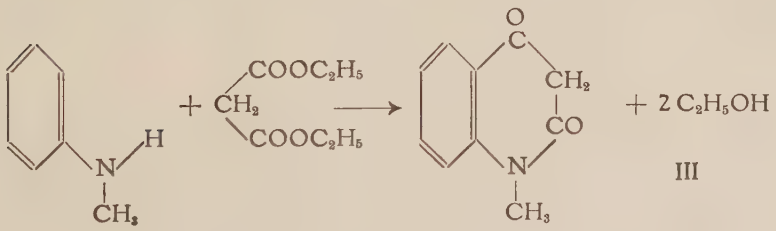


Aber auch durch Substitution des Anilins durch eine p-ständige „positive" p-Aminophenylgruppe wird dessen Reaktionsfähigkeit in der gleichen Weise beeinflußt. So erfolgt bei der Kondensation von Benzidin mit Malonsäurediäthylester Ringschluß unter Bildung von 2,4,2′,4′-Tetraoxo-1,2,3,4,1′,2′,3′,4′-octahydro-6,6′-dichinolyl (4).

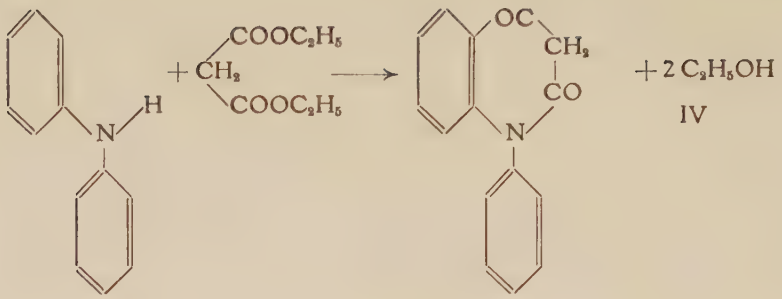


Die zweite Möglichkeit zur Erleichterung des Ringschlusses besteht, wie gesagt, in der Einführung eines geeigneten Substituenten in die Aminogruppe des Arylamins. Geeignet sind wieder solche Substituenten, die bei einer Substitution eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns dem Molekül ein elektrisches Moment $< 2{,}07 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. erteilen, also Substituenten, die nach o- und p- dirigieren. In Frage kommen hier vor allem die Reste Alkyl und Aryl.

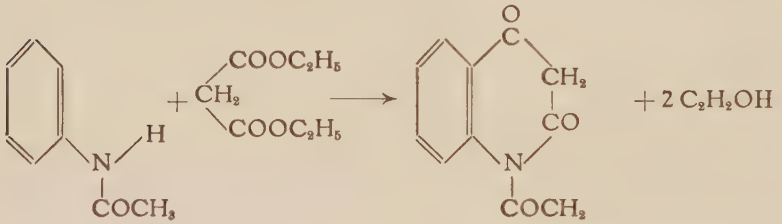
So entsteht bei der Umsetzung von N-Methylanilin (5) oder Diphenylamin mit Malonsäurediäthylester N-Methyl-4-oxy-α-carbostyril (III) bzw. N-Phenyl-4-oxy-α-carbostyril (IV).



III

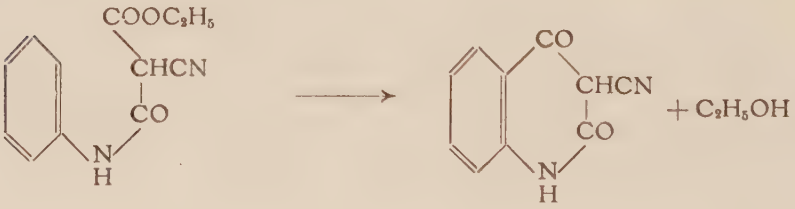


Ist in der Aminogruppe ein Wasserstoffatom durch „negative" Gruppen substituiert, so erfährt die Reaktionsfähigkeit eine Verminderung. Acetanilid reagiert z. B. nicht mit Malonsäurediäthylester zum N-Acetyl-4-oxy-*a*-carbostyril.



Hier ist sogar die Umsetzungsfähigkeit der Aminogruppe im Vergleich zum Anilin noch herabgesetzt. Es konnte nicht einmal das entsprechende Dianilid isoliert werden. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

Wird ein Wasserstoffatom der Aminogruppe des Anilins durch den Carbäthoxy-cyan-acetylrest $C_2H_5OCOCH(CN)CO$- substituiert, d. h. geht man vom Cyanmalonsäureäthylesteranilid (6) aus, so findet, obgleich die Kohlenstoffkette hinreichende Länge besitzt, also Ausbildung eines 6-Ringes unter Alkoholabspaltung erfolgen könnte,

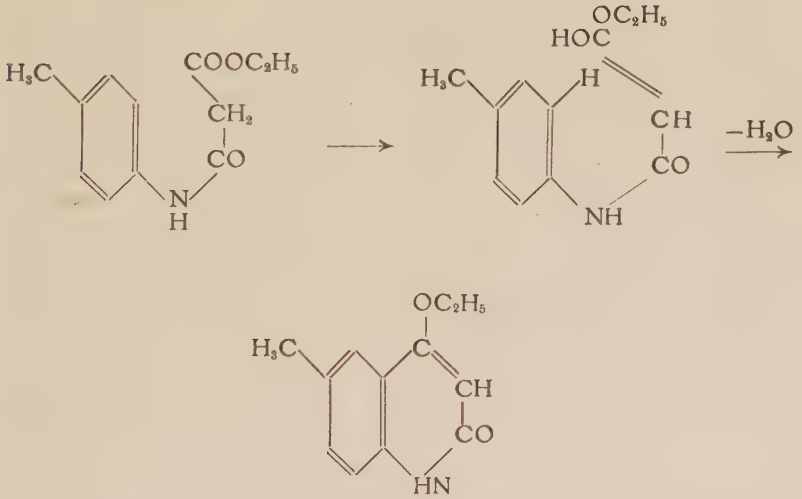


beim Erhitzen der Substanz unter verschiedenen Bedingungen — über ihren Schmelzpunkt, in Paraffinöl, in Dodecanol — kein Ringschluß zum 3-Cyan-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin statt. Stets werden die auch schon von Pabst (7) beobachteten Zersetzungsprodukte, wie z. B. Cyanmalonsäuredianilid, isoliert.

Beim Erhitzen des bei der thermischen Zersetzung des Cyanmalonsäureäthylesteranilids u. a. entstehenden Cyanmalonsäuredianilids fand ebenso wie beim Malondianilid selbst kein Ringschluß statt. Es trat lediglich weitere Zersetzung unter Bildung saurer Dämpfe ein.

Es ist anzunehmen, daß der an und für sich schon ungesättigte Charakter des Acylrestes noch weiter durch den Cyanrest verstärkt wird, so daß die ganze substituierende Gruppe einen stark „negativen" Substituenten mit reaktionsverminderndem Einfluß darstellt.

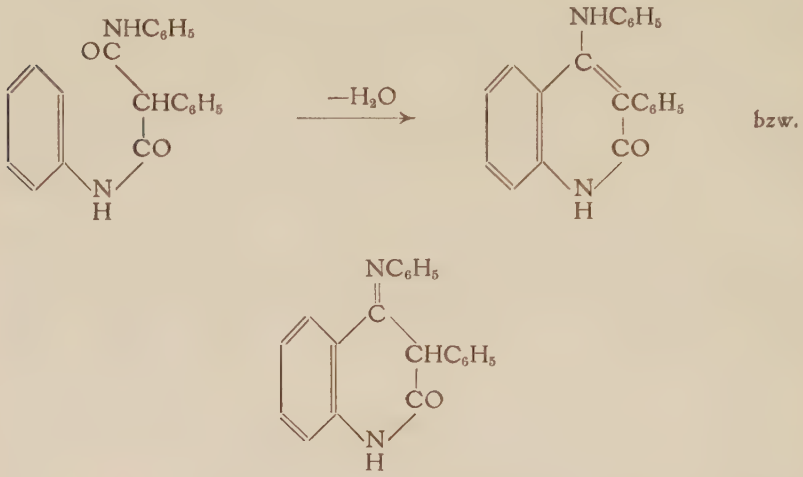
Eine vollkommen andere Art von Kondensationsreaktionen tritt nach Angaben von Meyer und Heimann (8) auf, wenn Estermonoarylanilide unter Paraffinöl auf ca. 250° erhitzt werden. Es erfolgt dann Ringbildung unter Wasseraustritt.



Die erhaltenen Verbindungen sind 4-Alkoxyderivate des 4-Oxy-*α*-carbostyrils.

Ähnliche Beobachtungen wurden jedoch bereits von P. Baumgarten und Mitarbeiter beim trockenen Erhitzen von Phenylmalon-

säuredianilid gemacht, wobei das 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2, 3,4-tetrahydrochinolin entsteht.

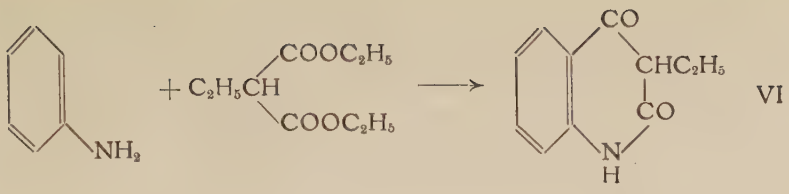


Da es Meyer und Heimann nicht gelang, auf dem von ihnen angegebenen Wege den im aromatischen Teil des Ringsystems unsubstituierten Körper herzustellen, ist anzunehmen, daß bei der Kondensation unter Wasserabspaltung für das Eintreten eines Ringschlusses ebenfalls konstitutive Einflüsse maßgebend sind und nicht die veränderten Reaktionsbedingungen.

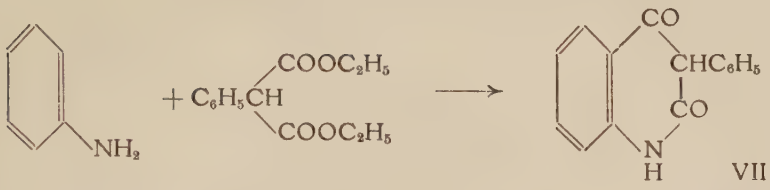
Wie schon oben erwähnt, ist es nicht notwendig, die polarisierende Wirkung der Aminogruppe auf die o-Position des aromatischen Kerns durch Einführung von Substituenten in den Benzolkern oder durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe zu verstärken, wenn ein in der Methylengruppe geeignet substituierter Malonsäurediester zur Verwendung gelangt.

Substituenten, welche die Esterkomponente derart aktivieren, daß bei der Kondensation mit Aminen Ringschluß erfolgt, sind diejenigen, die als Substituenten am Benzolkern als „positive" Atome oder Atomgruppen gelten, die also o- und p- dirigierend wirken bzw. dem substituierten Benzol ein elektrisches Moment $< 2{,}07 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. verleihen.

So reagieren z. B. Äthyl- oder Phenylmalonsäurediäthylester (1) recht glatt mit Anilin unter Bildung des entsprechenden 3-Äthyl-4-oxy-α-carbostyrils (VI) und 3-Phenyl-4-oxy-α-carbostyrils (VII).

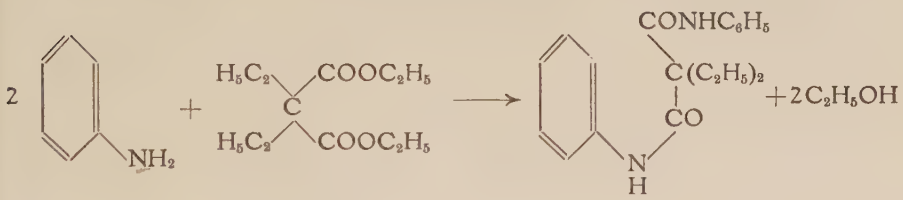


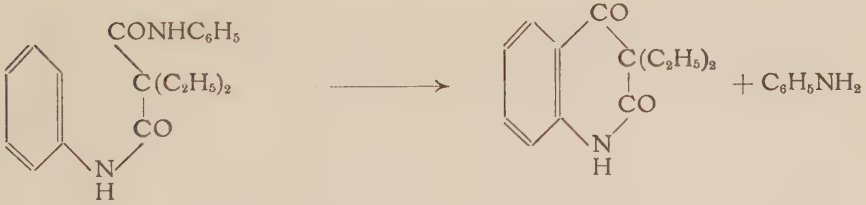
VI



VII

Eine Substitution der beiden Wasserstoffatome der Esterkomponente durch „positive" Gruppen, z. B. Äthyl, führt jedoch auffallenderweise zu einer Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit. So entsteht durch Kondensation von Diäthylmalonsäurediäthylester (1) mit Anilin zunächst nur das Dianilid, das erst beim Erhitzen im Vakuum unter Anilinabspaltung in das 3,3-Diäthyl-4-oxy-α-carbostyril übergeht.

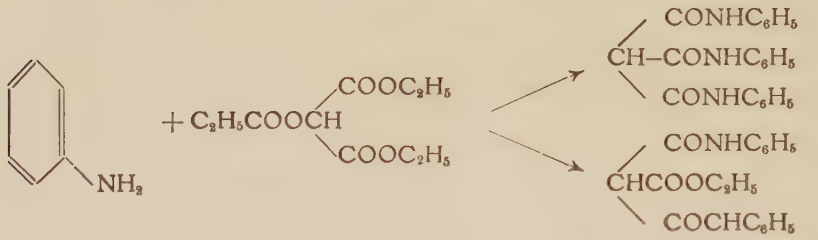




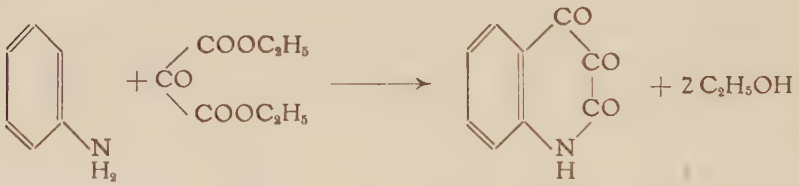
Sind die Methylenwasserstoffatome des Malonesters durch „negative", d. h. ungesättigte Gruppen mit Lückenbindungen substituiert, so ist die Kondensationsfähigkeit so stark herabgesetzt, daß bei der Umsetzung mit Aminen kein Ringschluß mehr stattfindet.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die oben angeführten Versuche mit Cyanmalonsäureäthylesteranilid, so ist auch hierbei das Ausbleiben des Ringschlusses verständlich.

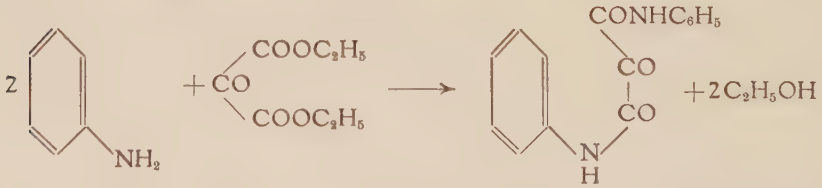
Ebenso ist bei der einfachen thermischen Kondensation von Anilin mit dem Carbäthoxyderivat des Malonsäurediäthylesters, dem Methantricarbonsäuretriäthylester, kein Ringschluß zu erreichen. Die Reaktion geht nur bis zur Anilidstufe.



Auch der Ersatz der beiden beweglichen Wasserstoffatome des Malonsäurediäthylesters durch die Oxogruppe im Mesoxalsäurediäthylester führt nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit. Versuche, durch Umsetzung des Mesoxalesters mit Anilin Chinisatin zu erhalten,



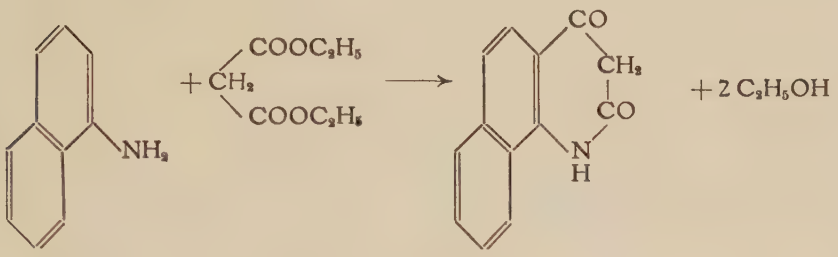
schlugen fehl. Es war hier nicht einmal möglich, ein dem Malondianilid entsprechendes Mesoxalsäuredianilid zu isolieren.



Die Reaktionsfähigkeit des Mesoxalesters erscheint demnach im Vergleich zu der des Malonesters noch herabgesetzt.

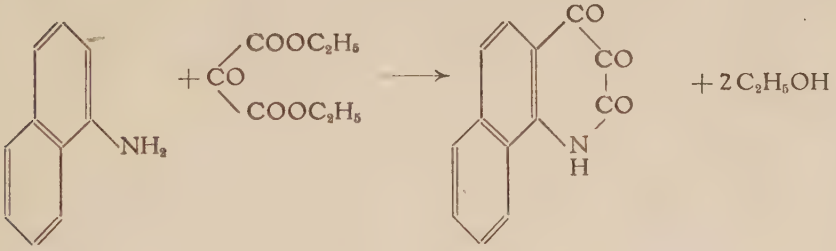
Um zu untersuchen, wie sich andere Ringsysteme als das des Anilins bei der Kondensation mit Malonestern verhalten, wurden Umsetzungen mit α-Naphthylamin, β-und γ-Aminopyridin, Indol und Carbazol vorgenommen.

Die thermische Kondensation von α-Naphthylamin mit Malonsäurediäthylester verläuft glatt und mit guten Ausbeuten unter Bildung des 7,8-Benz-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (α-Naphthochinolons) (1).



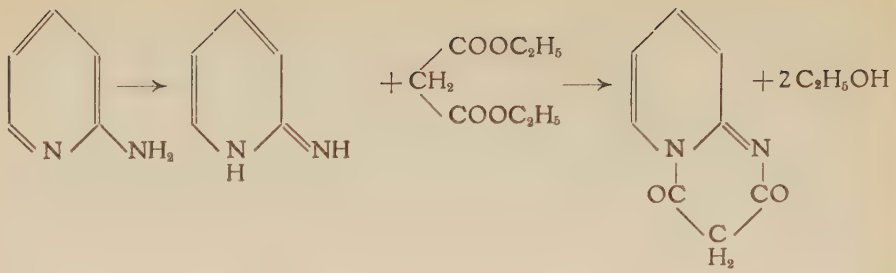
Die Substitution der 2,3-Stellung des Anilins durch Angliederung eines zweiten Phenylkerns wirkt also reaktionsbegünstigend.

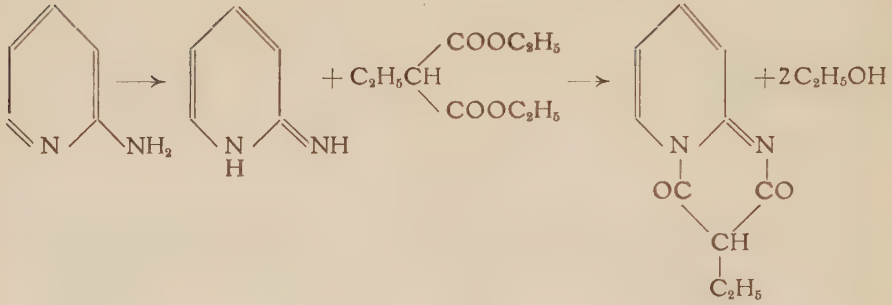
Auch die Umsetzung von Mesoxalsäurediäthylester und Mesoxalsäurehydrat mit α-Naphthylamin führt zu einer ringgeschlossenen Verbindung, dem 7,8-Benz-2,3,4-trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (7,8-Benzchinisatin).



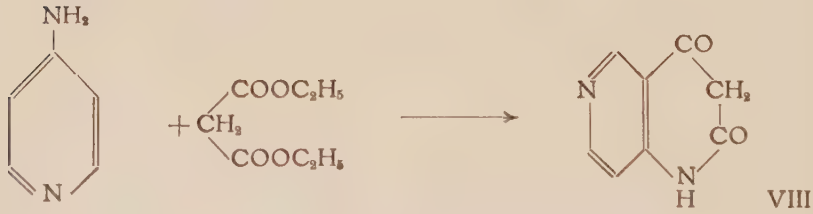
Bei der Ausdehnung der Versuche auf die Aminopyridine ist je nach der Stellung der Aminogruppe verschiedene Reaktionsfähigkeit gegenüber Malonsäurediäthylester zu beobachten.

Während α-Aminopyridin mit Malonester und Äthylmalonester unter Bildung der entsprechenden bicyclischen Derivate reagiert (9),

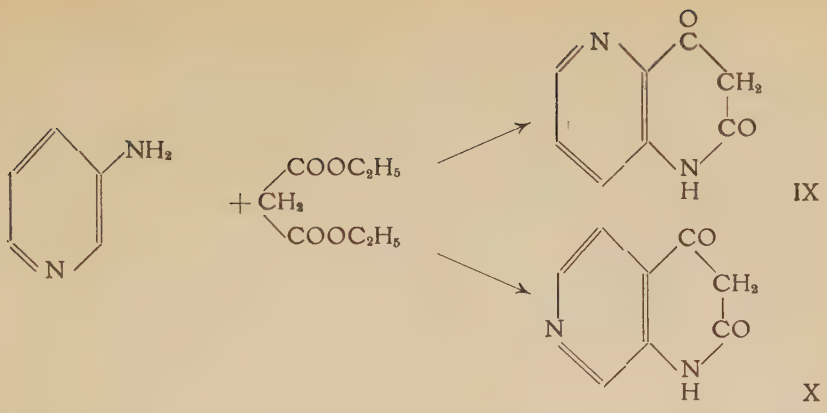




findet beim Erhitzen von γ- und β-Aminopyridin mit Malonester, wobei einerseits 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,6-naphthyridin (VIII), andererseits 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,5-naphthyridin (IX) und 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,7-naphthyridin (X) entstehen sollten,

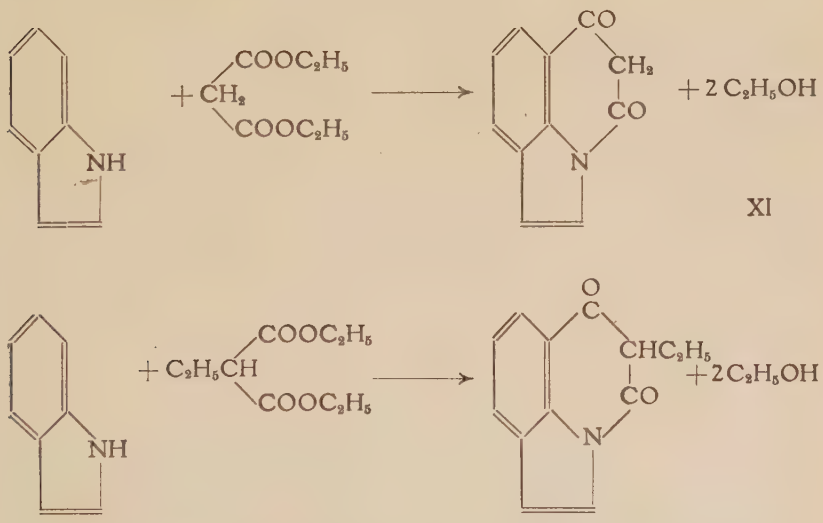


VIII



keine gegenseitige Einwirkung unter Ringkondensation statt. β- und γ-Aminopyridin verhalten sich also ähnlich wie Anilin.

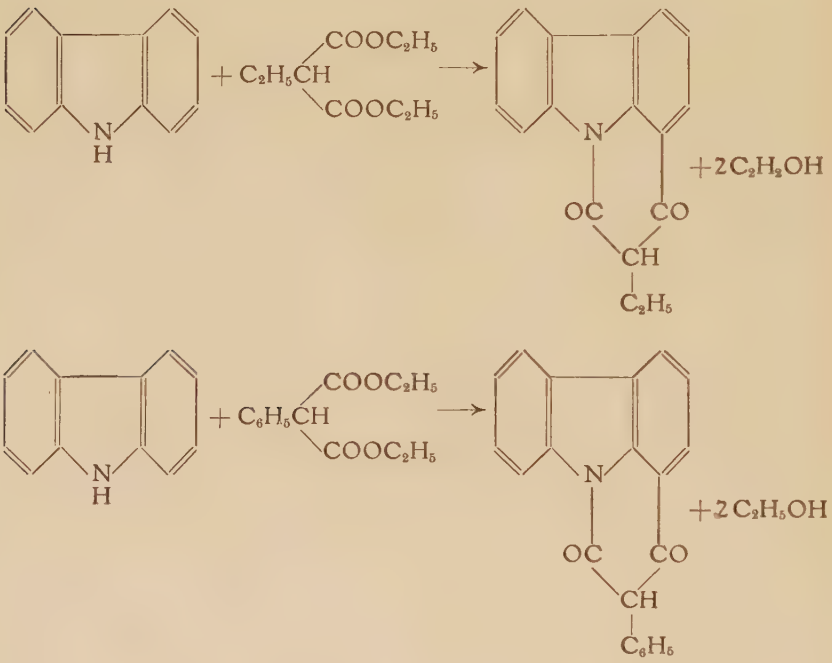
Die Umsetzung von Indol mit Malonsäurediäthylester und Äthylmalonsäurediäthylester sollte zum 1,8-Pyrrolo-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XI) bzw. dem Äthylderivat dieser Verbindung führen.



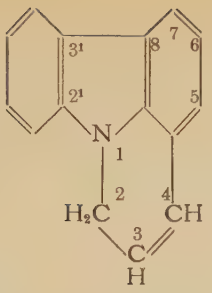
Jedoch fand beim Erhitzen von Indol mit dem substituierten und unsubstituierten Malonester keine gegenseitige Einwirkung statt. Es blieb unverändert. Als Erklärung für diese Reaktions-

trägheit ist wahrscheinlich die stärker saure Natur des Indolstickstoffs anzunehmen, die wohl eine Substitution des Wasserstoffatoms an diesem Stickstoffatom durch das stark positive Kalium gestattet, sonst aber zu einer besonderen Haftfestigkeit und damit Reaktionsträgheit des Wasserstoffatoms gegenüber anderen schwächer positiven Substituenten führt.

Ist jedoch das Ringsystem des Indols durch einen zweiten Benzolkern erweitert wie im Carbazol, so erfolgt, wenn auch nicht bei der Umsetzung mit Malonester, so aber bei der Kondensation mit Äthyl- und Phenylmalonsäurediäthylester Ringbildung.



Die Erweiterung des Carbazolringsystems um einen hydrierten Kern zum 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin bzw. dem entsprechenden 3-Phenylderivat, einem Ringsystem mit tertiärem, zwei Ringen gemeinsam angehörendem Stickstoff, ist insofern interessant, als damit ein neuer Weg zu einer Teilsynthese des Strychnins gegeben schein. Dem Grundkörper würde folgende Struktur zukommen:



Die Verbindung würde einen dihydrierten Pyridinkern besitzen. Sie wäre als 1,8-[2′,3′-Benzpyrrolo]-1,2-dihydrochinolin zu bezeichnen.

Ebensowenig wie mit unsubstituiertem Malonester erfolgte Ringschluß bei der Umsetzung von Carbazol mit Mesoxalester, Methantricarbonsäureester, Brommalonester und Malondiamid bzw. Malonylchlorid.

Um das Wasserstoffatom der 1-Stellung des Carbazols beweglicher zu machen, wurde eine Nitrogruppe am Kohlenstoffatom 3- eingeführt. Trotzdem fand keine Ringangliederung bei der Behandlung mit obenstehenden Reagenzien statt.

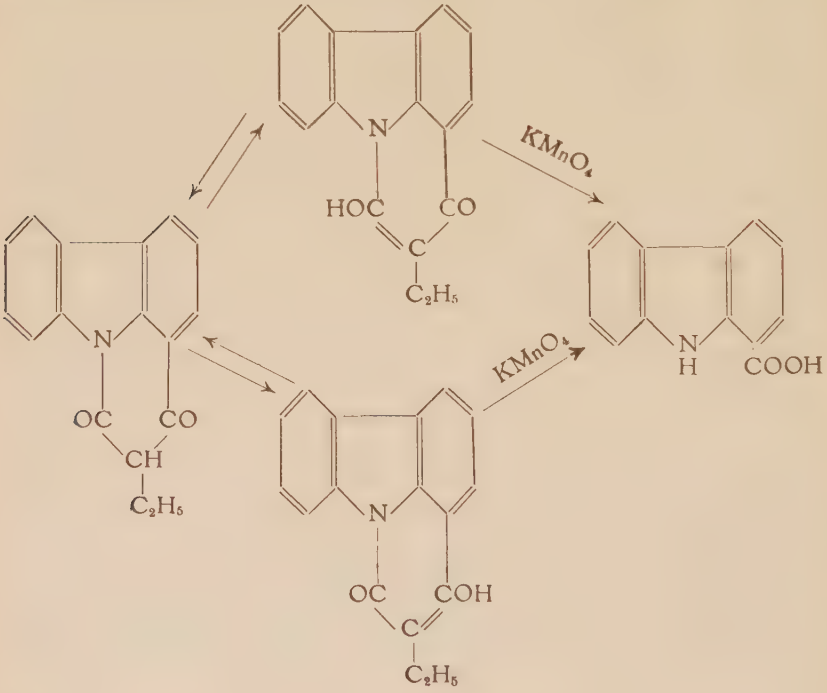
Die Verwendung von 3-Nitrocarbazol, Mesoxalester, Methantricarbonsäureester und Brommalonester als Kondensationskomponenten sollte zu Ringsystemen führen, bei denen durch leicht durchführbare Reaktionen unter Entfernung der Nitrogruppe bzw. Oxo- und Carbäthoxygruppe oder des Broms der Stammkörper, das oben erwähnte 1,8-[2′,3′-Benzpyrrolo]-1,2-dihydrochinolin, zu erhalten wäre. Bemerkenswert ist, daß Brom als nach obenstehenden Definitionen „positiver" Substituent in der Esterkomponente im Vergleich zur Äthylgruppe herabgesetzte Reaktionsfähigkeit zeigt. Die negativen Resultate bei der Umsetzung des Carbazols mit Mesoxalester und Methantricarbonsäureester dagegen bestätigen die am Benzolkern gemachten Beobachtungen. Fernerhin jedoch fällt auf, daß die Nitrogruppe im 3-Nitrocarbazol trotz ihrer „m- dirigierenden Eigenschaften" nicht die Reaktionsfähigkeit des Moleküls derart erhöht, daß Ringschluß erfolgt.

Die Durchführung der Umsetzung mit Malonylchlorid oder Malondiamid sollte die Ringbildung erleichtern, da die Entstehung von Chlorwasserstoff und Ammoniak Reaktionen mit stark positiver Wärmetönung sind. Das Mißlingen der Versuche zeigt jedoch, daß die Tendenz einer Kondensation mit unsubstituiertem Malonester-

rest trotz dieser sonst reaktionsfördernden Einflüsse hier nicht groß genug ist.

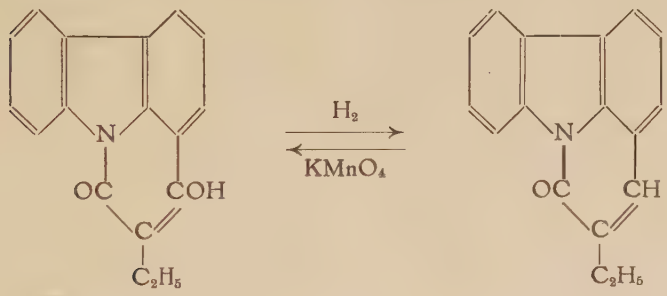
Ein Vergleich der verschiedenen Reaktionsfähigkeit von Diphenylamin und Carbazol zeigt, daß oft verhältnismäßig geringfügige strukturelle Abweichungen ein wesentlich anderes Verhalten hervorrufen. So genügt hier schon die Verbindung der o,o′-Stellung des Diphenylamins, um die Umsetzungsfähigkeit mit Malonester herabzusetzen.

Da es vor allem interessierte, das 1,8-[2′,3′-Benzpyrrolo]-1,2-dihydrochinolin zu erhalten, wurde versucht, mit Kaliumpermanganat die in 3- stehende Seitenkette des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins zur Carboxylgruppe zu oxydieren. Durch Decarboxylierung hätte man dann zum 1,8-[2′,3′-Benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin und nach weiteren Umwandlungen (Reduktion und Dehydrierung) zum Grundkörper, dem 1,8-[2′,3′-Benzpyrrolo]-1,2-dihydrochinolin, kommen können. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte jedoch stets unter weitergehendem Abbau des Ringsystems zur Carbazol-1-carbonsäure.



Es ist anzunehmen, daß die Permanganatoxydation über eine durch Enolisierung entstandene Zwischenstufe verläuft. Dabei kann sowohl am Kohlenstoffatom 2 als auch 4 die Ausbildung eines enolischen Hydroxyls erfolgen. Die nach der Ringsprengung wahrscheinlich zunächst gebildeten Acylderivate erfahren einen weiteren Abbau durch Oxydation und Hydrolyse, deren Endprodukt die 1-Carbonsäure ist.

Da es durch Permanganatoxydation nicht gelang, die Äthylgruppe zu entfernen, wurde versucht, durch Clemmensen-Reduktion die beiden Sauerstoffatome des tetrahydrierten Pyridinkerns fortzunehmen, um dann die desoxydierte Verbindung zum Ausgangspunkt weiterer Abbaureaktionen, die wiederum zum 1,2-Dihydroderivat führen sollten, zu machen. Das Ergebnis der Clemmensen-Reduktion war jedoch eine Verbindung, die noch ein Sauerstoffatom, wahrscheinlich das der Lactamgruppe, enthielt.



Bei der Oxydation des Reduktionsproduktes — 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolin — wurde das 2,4-Dioxoderivat zurückerhalten.

Die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes des α-Naphthochinolons.

Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen war die Beobachtung, daß beim Erhitzen von α-Naphthochinolon mit konzentrierter Salzsäure und verdünntem Wasserstoffperoxyd ein gelbes Produkt unbekannter Konstitution entsteht (1).

Es gelang nun, die Zusammensetzung dieser Substanz und den Mechanismus ihrer Bildungsreaktion aufzuklären.

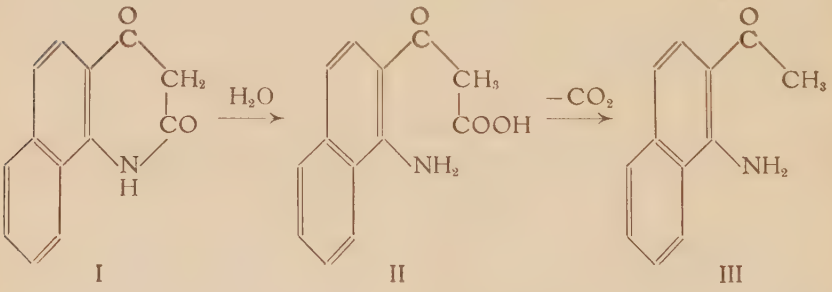
Wird α-Naphthochinolon mit einem Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd erhitzt, so zeigt das entstehende Produkt je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene Eigenschaften: andere Farbe und veränderten Schmelzpunkt.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der jeweils gebildeten Substanzen von der Reaktionsdauer ist dadurch zu erklären, daß die Umsetzung unter den Bedingungen einer Reaktion an Phasengrenzflächen erfolgt. Daraus ergibt sich, daß die Geschwindigkeit und das Fortschreiten der Reaktion zwischen dem Chinolon und dem Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch im wesentlichen von der Teilchengröße des Chinolons abhängen. Das Reaktionsprodukt enthält infolgedessen stets neben mehr oder weniger Ausgangsmaterial wechselnde Mengen der Umsetzungsprodukte.

Das nicht umgesetzte Chinolon wurde entweder durch fraktionierte Fällung der Acetonlösung des gelben Reaktionsproduktes mit Petroläther abgetrennt, oder eine Trennung der Gemischkomponenten wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig — der sich als geeignetes Lösungsmittel erwies — erreicht.

Die Reaktion zwischen α-Naphthochinolon und Wasserstoffperoxyd-Salzsäure erfolgt unter Kohlendioxydabspaltung, wie leicht durch Barytwasser nachzuweisen ist.

Versuche, entweder durch Erhitzen des Chinolons allein mit Hydroperoxyd oder mit Salzsäure ebenfalls eine Kohlendioxydabspaltung zu erzielen, gelangen nicht. Ebensowenig wie Salzsäure wirkte Schwefelsäure auf die Substanz ein. Es kann sich also nicht um eine reine Hydrolyse, etwa nach dem Schema,



I II III

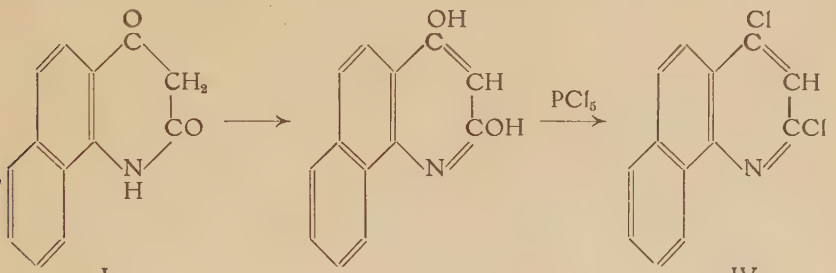
wobei aus dem Chinolon (I) über die Säure (II) unter Kohlendioxydentwicklung das Keton (III) entstehen würde, handeln. Aber auch eine reine Oxydationswirkung durch das Wasserstoffperoxyd

scheidet danach aus. Es muß vielmehr eine kombinierte Wirkung von Salzsäure und Peroxyd vorliegen.

Eine weitere Untersuchung des gelben Reaktionsproduktes zeigte, daß es stets Chlor enthielt. Also muß bei der Reaktion noch eine Chlorierung stattgefunden haben.

Um entscheiden zu können, ob diese Chlorierung wie eine normale Halogenierung verläuft oder ob sie eine Umsetzung besonderer Art darstellt, wurde α-Naphthochinolon 1. mit Phosphorpentachlorid, 2. mit Brom halogeniert.

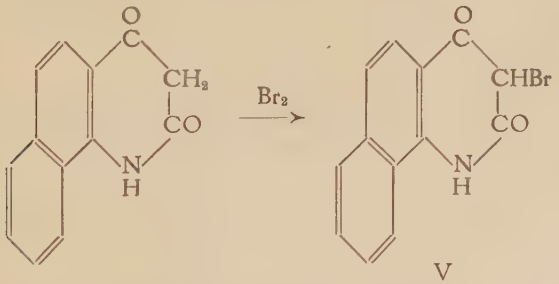
Die Umsetzung des Chinolons mit Phosphorpentachlorid führte zu einer farblosen Verbindung, die in Alkalilauge unlöslich war. Sie enthielt keinen Sauerstoff und hatte demzufolge die Fähigkeit verloren, Enolgruppen zu bilden, konnte also nur das 2,4-Dichlor-α-naphthochinolin (IV) sein.



I IV

Die Verbindung wird trotz ihres Halogengehalts von Wasserstoffperoxyd nicht angegriffen. Es findet keine Gelbfärbung statt.

Die Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Brom führte nur zu einer farblosen Monobromverbindung (V),

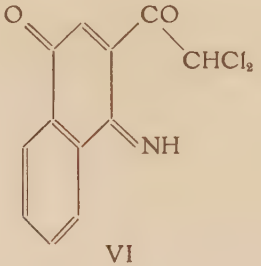


V

die in Alkali löslich war und ein in 3- substituiertes Chinolon darstellt. Wasserstoffperoxyd greift die Substanz nicht an.

Es kann sich also bei der Bildung des gelben chlorhaltigen Reaktionsproduktes aus α-Naphthochinolon und Peroxyd-Salzsäure nicht um eine den vorstehenden Reaktionen entsprechende Umsetzung handeln. Die Bildung eines gelben chlorhaltigen Produktes ist auf das Zusammenwirken von Wasserstoffperoxyd und Salzsäure zurückzuführen, nicht allein auf das dabei durch Oxydation der Salzsäure entstehende Chlor.

Weitere Klärung des Reaktionsverlaufes erbrachte die Isolierung einer gelben chlorhaltigen Verbindung durch fraktionierte Krystallisation des bei der Umsetzung von α-Naphthochinolin mit Salzsäure-Hydroperoxyd erhaltenen Rohproduktes. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_7O_2NCl_2$. Es besteht für ihre Formulierung nur eine Möglichkeit, nämlich als 1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (VI).

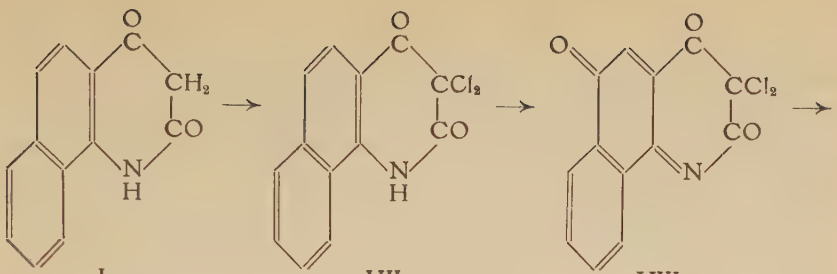


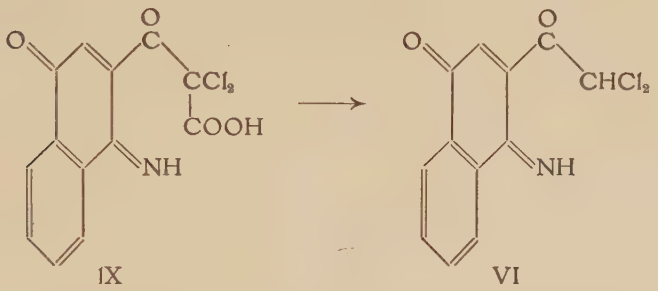
VI

Ein Vergleich des Iminochinons mit dem Naphthochinolon zeigt, daß das Chinonderivat aus dem Chinolon nur durch Verlust eines Kohlenstoffatoms und durch Oxydation und Chlorierung entstanden sein kann. Dabei hat die Chlorierung des Naphthochinolons in der 3,3-Stellung stattgefunden. Der Beweis für die Stellung der Chloratome wird unten erbracht.

Die Chlorierung der 3,3-Stellung des α-Naphthochinolons muß der Oxydation und der weiteren Umwandlung vorausgegangen sein; denn, wie schon vorstehend beschrieben wurde, wirkt Wasserstoffperoxyd allein nicht auf das α-Naphthochinolon ein.

Weiterhin ist die Entstehung des Chinonimins aber nur durch eine sich an die Chlorierung und Oxydation des Chinolons anschließende Hydrolyse zu erklären, so daß der Reaktionsverlauf vorläufig entsprechend dem angegebenen Formelschema anzunehmen ist.





Das α-Naphthochinolon (I) geht in das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon (VII) und dieses in das ringgeschlossene Iminochinon (VIII) über. Das Iminochinon (VIII) ist wahrscheinlich eine bei den Reaktionsbedingungen wenig stabile Verbindung, die unter Hydrolyse in die Säure (IX) umgewandelt wird. Die Säure (IX) verliert als Malonsäurederivat leicht Kohlendioxyd unter Übergang in das Iminochinon (VI), das isoliert wurde.

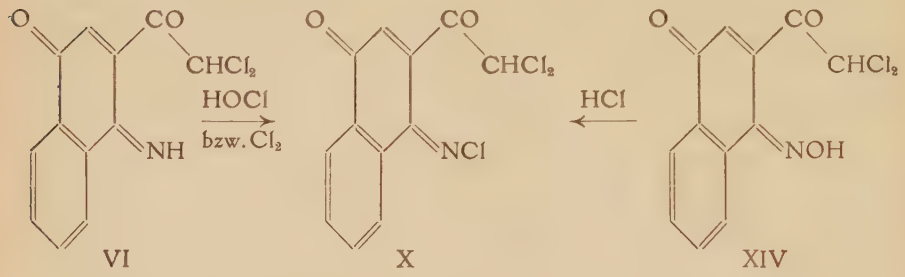
Die Chlorierung des Naphthochinolons ist durch die Anwesenheit von Unterchloriger Säure in dem Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch zu deuten, und die Unterchlorige Säure ist es auch, die nach der Chlorierung die Oxydation des chlorierten Produktes zu der Verbindung (VIII) vollzieht. Bei Abwesenheit von Unterchloriger Säure kann jedoch das Wasserstoffperoxyd die Rolle des Oxydationsmittels übernehmen, wie weiter unten berichtet werden soll. Die an die Oxydation sich anschließende Hydrolyse ist eine reine Säurewirkung.

$$H_2O_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + 2\,H_2O$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOCl.$$

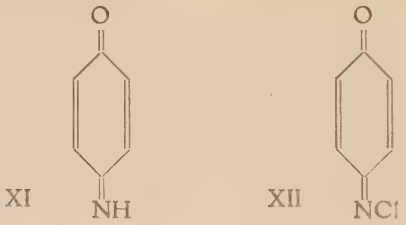
Eine Isolierung der Verbindungen (VII), (VIII) und (IX) gelang nicht bei der Aufarbeitung des durch Umsetzung von α-Naphtho-

chinolon mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure erhaltenen Produktes. Es ist anzunehmen, daß sie schon bei der Reaktion eine weitere Umwandlung erfahren, also unter den Reaktionsbedingungen verhältnismäßig wenig stabile Verbindungen sind.

Durch längeres Erhitzen von α-Naphtochinolon mit Salzsäure-Hydroperoxyd-Gemisch entsteht ein höher chloriertes Produkt, das nur als 1-Chlorimino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (X) formuliert werden kann. Die Verbindung ist entweder aus dem Chinonimin (VI) oder dem weiter unten zu besprechenden 1-Oximino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (XIV) durch Ersatz von H bzw. OH am Stickstoff durch Chlor entstanden zu denken, wobei Unterchlorige Säure oder Chlor bzw. Salzsäure wirksam sind.



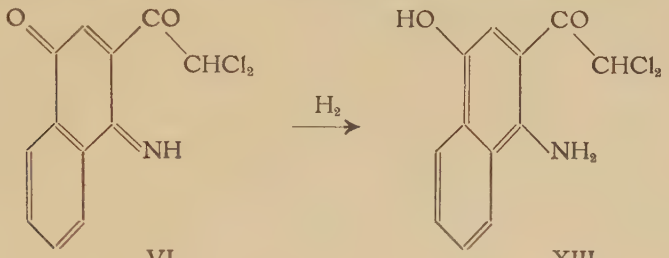
Es liegt nahe, die erhaltenen Chinonverbindungen (VI und X) mit den Stammsubstanzen, dem Benzo-1,4-chinon-monimin (XI) und Benzo-1,4-chinon-monochlorimin (XII) zu vergleichen.



Während das Benzolderivat (XI) eine vollkommen farblose und zersetzliche, das Derivat (XII) eine ebenfalls zersetzliche gelbe Substanz darstellt, sind beide Naphthalinverbindungen gelb gefärbt und verhältnismäßig beständig. Das Chlorchinonimin des Naphthochinonderivates (X) besitzt eine etwas tiefere Färbung als das Imin

(VI). Eine bathochrome Wirkung des Chlors äußert sich also auch hier.

Bei der Clemmensen-Reduktion geht das 1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (VI) in das entsprechende farblose alkalilösliche Aminonaphthol — 4-Oxy-2-dichloracetyl-α-naphthylamin (XIII) — über, das durch Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd nicht



VI XIII

wieder in das Chinon übergeführt werden kann. Damit ist bewiesen, daß das Aminonaphthol nicht Primärprodukt bei der Einwirkung des Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch auf das α-Naphthochinolon sein kann, sondern daß die Ringsprengung über ein ringgeschlossenes Oxydationsprodukt, das der Verbindung (VIII) entsprechen dürfte, erfolgen muß.

Da das Gemisch der Salzsäure mit dem Wasserstoffperoxyd nach vorstehenden Ausführungen aller Wahrscheinlichkeit nach im wesentlichen wie eine verdünnte wässerige Lösung von Unterchloriger Säure reagiert, wurde untersucht, zu welchen Umsetzungsprodukten die Einwirkung von Unterchloriger Säure auf α-Naphthochinolon führt.

Eine reine verdünnte wässerige Lösung von Unterchloriger Säure entsteht durch Schütteln von kaltgesättigtem Chlorwasser mit Wismutoxyd (10) nach den Gleichungen·

$$2\,Cl_2 + Bi_2O_3 \rightarrow 2\,BiOCl + Cl_2O$$
$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\,HOCl.$$

Das Wismutoxychlorid ist praktisch unlöslich und braucht nur abfiltriert zu werden.

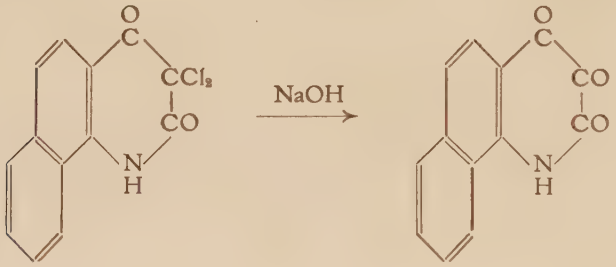
Zur Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Unterchloriger Säure wurde jenes mit der verdünnten Lösung der Säure längere Zeit geschüttelt. Das Reaktionsprodukt ist auch hier wie bei der Umsetzung des Chinolons mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch gelb gefärbt und stimmt in seinem Schmelzpunkt mit der

auf letzterem Wege erhaltenen Substanz innerhalb gewisser Grenzen überein.

Zur Reinigung wurde das Umsetzungsprodukt in Aceton gelöst und diese Lösung so lange mit Petroläther versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die ausgefällte Verbindung ist nicht umgesetztes α-Naphthochinolon. Beim Eindunsten der Aceton-Petroläther-Lösung wurde ein gelb gefärbtes Produkt erhalten, das sich schon als ziemlich rein erwies; denn sein Schmelzpunkt veränderte sich nicht wesentlich beim Umkrystallisieren aus Eisessig und war bald konstant.

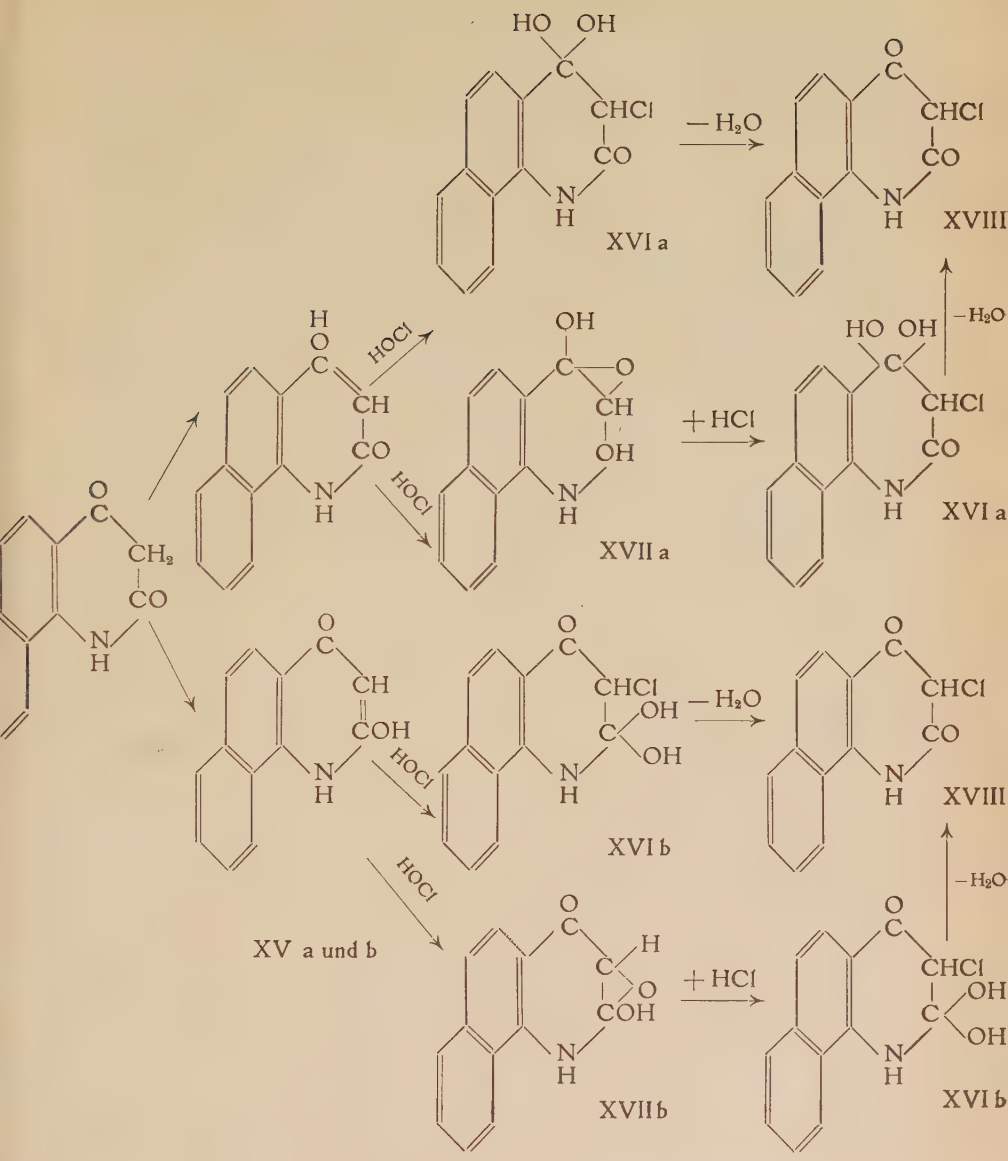
Auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung ist das isolierte gelbe Produkt ein zweifach chloriertes α-Naphthochinolon.

Bei der Behandlung mit Alkalilauge gibt die gelbe chlorhaltige Verbindung ihr Halogen ab, und es entsteht das dunkelrote 7,8-Benzchinisatin, das sich mit dem aus α-Naphthylamin und Mesoxalsäurediäthylester synthetisierten Produkt identisch erweist. Das Halogen kann also nur die Methylenwasserstoffatome der 3,3-Stellung des α-Naphthochinolons substituiert haben.



Die Entstehung des 3,3-Dichlor-α-naphthochinolons wäre dann wie folgt zu formulieren:

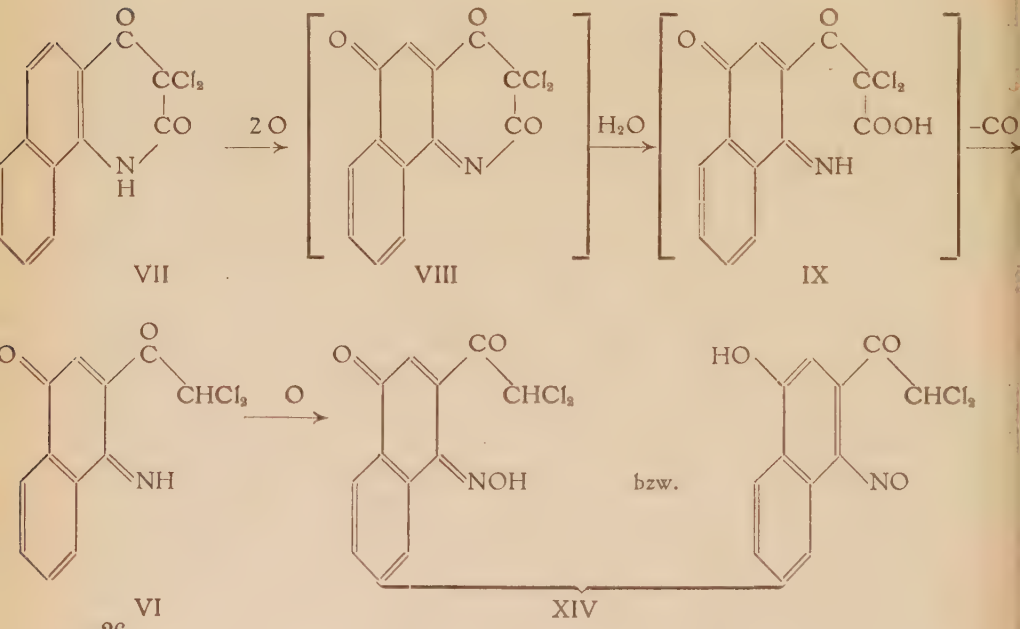
Es ist anzunehmen, daß die Einwirkung der Unterchlorigen Säure auf das α-Naphthochinolon erst dadurch ermöglicht wird, daß in diesem durch Enolisierung eine reaktionsfähige Doppelbindung entstanden ist, die dann in der einen oder anderen Art (XV a oder b), entweder durch Addition von Unterchloriger Säure unter Bildung eines Chlorhydrins (XVI a oder b) oder unter Addition von Sauerstoff unter Bildung eines Äthylenoxydringes (XVII a oder b), reagieren kann. Die Äthylenoxydverbindungen (XVII a oder b) gehen unter Salzsäureanlagerung ebenfalls in die Chlorhydrine


XVI a
XVIII
XVII a
XVI a
XVI b
XVIII
XV a und b
XVII b
XVI b
HOCl
HOCl
HOCl
HOCl
+ HCl
+ HCl
− H₂O
− H₂O
− H₂O

(XVI a oder b) über, die unter Wasserverlust die 3-Monochlorverbindung (XVIII) bilden. Diese enolisiert sich erneut, und so wiederholt sich die Reaktionsfolge, bis das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon entstanden ist.

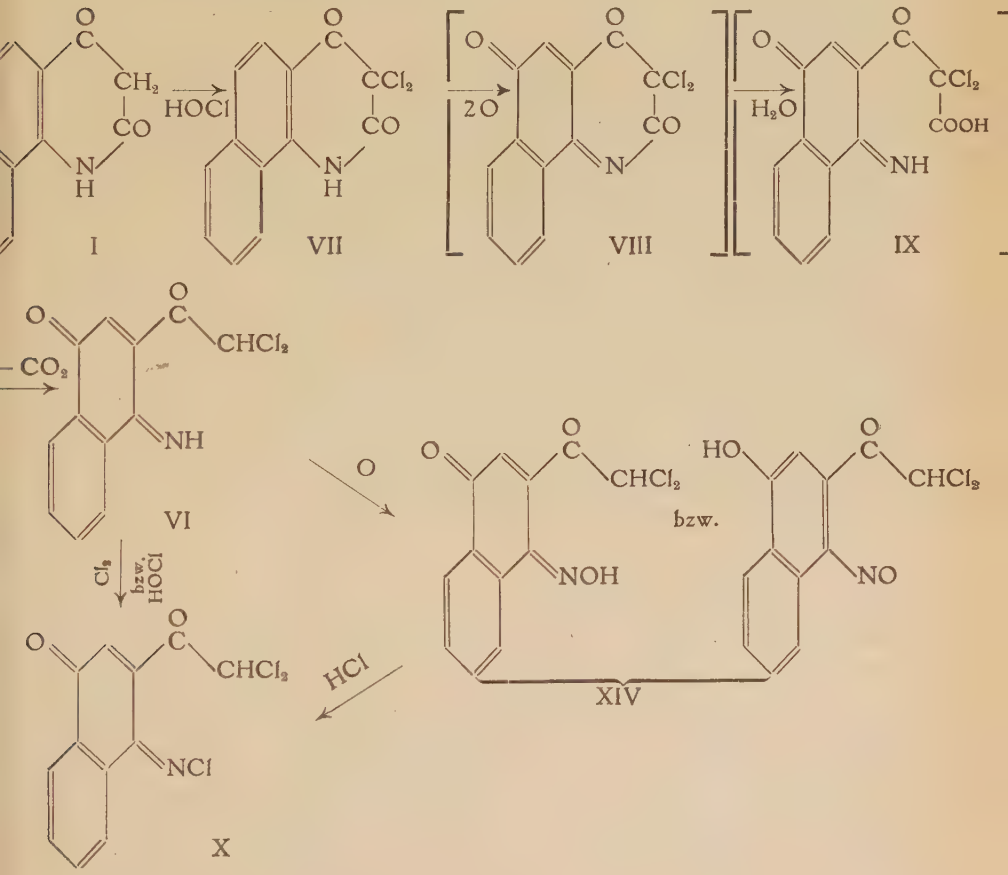
Die gelbe Färbung des 3,3-Dichlor-α-naphthochinolons ist sicherlich nicht auf den Einfluß der beiden Chloratome zurückzuführen, vielmehr werden es stets vorhandene anhaftende Spuren von Chinonderivaten sein, die dafür verantwortlich zu machen sind und die sich durch Krystallisation nicht abtrennen lassen. Diese Verunreinigungen sind jedoch so gering, daß die Analysenergebnisse dadurch kaum gefälscht werden.

Wird das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon (VII) mit verdünntem Wasserstoffperoxyd erhitzt, so findet unter gleichzeitiger Oxydation Ringsprengung durch Hydrolyse statt. Die dabei entstehende Säure (IX) ist nicht zu fassen, sie geht sofort unter Kohlendioxydabspaltung in das betreffende Iminochinon (VI) über, das wiederum von überschüssigem Wasserstoffperoxyd zum dunkelgelben 1-Oximino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (bzw. 4-Nitroso-3-dichloracetyl-α-naphthol) (XIV) oxydiert wird. Faßbares Endprodukt der Umsetzung von 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon mit Wasserstoffperoxyd ist also das Oximinochinon (bzw. Nitrosonaphthol) (XIV):



Da beim Erhitzen von 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon mit Wasser keine Veränderung erfolgt, auch verdünnte Säuren scheinen nicht einzuwirken, ist der Reaktionsverlauf bei der Aufspaltung des heterocyclischen Ringes des α-Naphthochinolons über ein zuvor oxydiertes 3,3-Dichlorderivat verlaufend zu denken, und zwar erfolgt die Hydrolyse an der Lactamgruppe. Durch dieses Ergebnis der Untersuchungen ist auch die Konstitution der Chinonderivate (VI), (X) und (XIV) als bewiesen zu betrachten.

Der Übersicht halber sollen in einem Formelschema noch einmal die Ergebnisse der Spaltungsreaktion zusammengefaßt werden. Die eingeklammerten Verbindungen sind instabile Zwischenstufen, die bei der Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte nicht isoliert werden konnten.

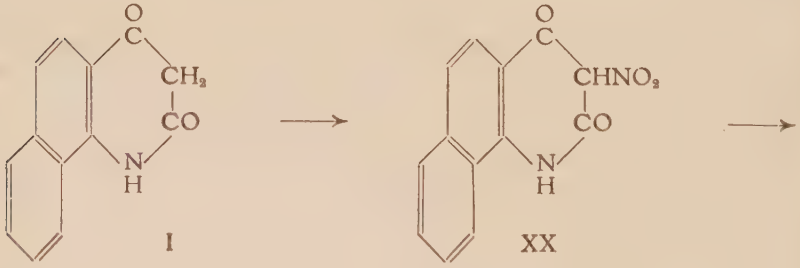


Nachdem für den Reaktionsverlauf bei der Spaltung des Heteroringes des α-Naphthochinolons eine Erklärung gefunden wurde, lag es nahe, zu untersuchen, ob nicht ähnliche Ergebnisse bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf das Chinolon erhalten werden könnten. Vor allem wurde darauf geachtet, ob die bei der Umsetzung mit Unterchloriger Säure auftretende Gelbfärbung auch in anderen Fällen entstand.

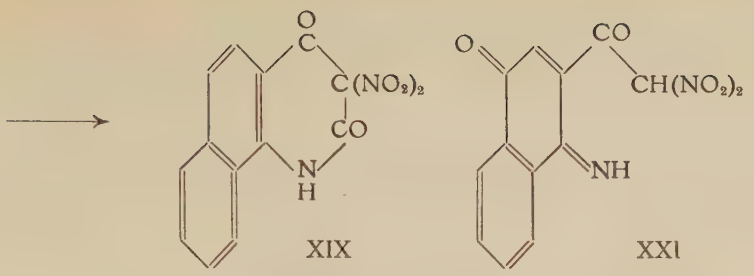
Wird α-Naphthochinolon mit Oxydationsmitteln, wie Perhydrol, Kaliumpersulfat, -permanganat, -perjodat, -dichromat oder Chromsäure, behandelt, so findet jedoch entweder keine Einwirkung oder ein weiterer Abbau des Ringsystems o h n e Verfärbung statt. Dagegen zeigen Unterbromige und Unterjodige Säure einen der Unterchlorigen Säure entsprechenden Farbeffekt. Die Färbung der Reaktionsprodukte vertieft sich mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens. Auch verdünnte Salpetersäure wirkt ähnlich wie Unterchlorige Säure.

Die Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Salpetersäure verläuft jedoch weit träger als die entsprechende Reaktion mit Unterchloriger Säure. Es ist notwendig, das Reaktionsgemisch zu erhitzen, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, während Unterchlorige Säure mit dem Chinolon schon bei Zimmertemperatur fast momentan unter Gelbfärbung reagiert.

Das bei der Nitrierung des α-Naphthochinolons erhaltene Produkt zeigt ähnlich der beim Erhitzen des Chinolons mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure-Gemisch gebildeten Substanz komplexe Zusammensetzung. Durch fraktionierte Krystallisation ließ sich ein gelbes 3,3-Dinitro-α-naphthochinolon (XIX) isolieren. Weiterhin fanden sich jedoch Andeutungen für das Auftreten eines zitronengelben 3-Mononitroderivates (XX) und einer dem Chinonimid (VI) entsprechenden dunkelroten Nitrochinoniminverbindung (XXI):



I XX



Eine Isolierung der Verbindungen (XX) und (XXI) war durch fraktionierte Krystallisation nicht möglich. Das Iminochinon (XXI) fand sich nur in sehr untergeordneter Menge im Nitrierungsprodukt, und der Mononitroverbindung (XX) hafteten hartnäckig ca. 50% der Dinitroverbindung (XIX) an. Vielleicht ist das Gemisch als Molekülverbindung zwischen Mono- und Dinitro-α-naphthochinolon aufzufassen.

Das Auftreten einer Mononitroverbindung bei der Umsetzung von Salpetersäure mit α-Naphthochinolon zeigt, daß die Reaktion schrittweise erfolgt. Es ist anzunehmen, daß bei der Chlorierung eine dem Mononitroderivat entsprechende Monochlorverbindung auftritt. Ihre weitere Chlorierung erfolgt jedoch wahrscheinlich so schnell, daß als Reaktionsprodukt nur das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon gefaßt werden kann.

Experimenteller Teil.

Umsetzung von Anilin mit Malonsäurediäthylester.

Versuch 1. 1,9 g (1/50 Mol.) Anilin wurden mit 3,2 g (1/50 Mol.) Malonester im Metallbad auf ca. 240° erhitzt. Um das Abdestillieren des bei der Umsetzung freiwerdenden Alkohols zu erleichtern, diente als Reaktionsgefäß ein Kolben mit kurzem Steigrohr (20—30 cm lang). Die Innentemperatur des Steigrohrs wurde durch ein eingehängtes Thermometer kontrolliert, um durch geeignete Regulierung der Wärmezufuhr ein Verdampfen des Malonesters mit dem Alkohol zu verhindern. Die Umsetzung galt — wie auch bei den folgenden Versuchen — als beendet, wenn die Temperatur des Thermometers im Steigrohr unter 78° (Siedepunkt des Äthylalkohols) abgesunken war. Der Rückstand bestand aus Malonsäuredianilid. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt der Substanz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol 223° in Übereinstimmung mit Literaturangaben (11). Ein weiterer Beweis dafür, daß kein 4-Oxy-α-carbostyril entstanden war, war die völlige Unlöslichkeit der erhaltenen Verbindung in Alkalilauge. Diese rein qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte durch Feststellen ihres Verhaltens gegenüber Alkalien wurde im folgenden stets vorgenommen.

Versuch 2. 9 g Anilin wurden langsam in 100 g siedenden Malonester (Kp. 199°) eingetropft. Die Umsetzung fand in einem Rundkolben mit dreifach tubuliertem Destillieraufsatz statt. Durch einen Tubus führte der das Anilin enthaltende Tropftrichter, durch den anderen ein Luftkühler mit doppeltem Mantel, durch den letzten Tubus schließlich ein Elektrorührer. Der Ester wurde während der Reaktion stark gerührt, um ein Überhitzen zu verhindern. Durch den Mantel des Luftkühlers wurde ein auf 80° vorerhitzter Luftstrom gesaugt, so daß nur Alkohol und nicht Malonester verdampfen konnte. Nach Beendigung der Reaktion (vgl. oben) wurde der erkaltete Ester filtriert. Der Rückstand bestand aus Malondianilid.

Es wurden unter gleichen Bedingungen wie vorstehend 8 g Malonester in 100 g Anilin eingetropft. Reaktionsprodukt war auch hier nur Malondianilid.

Versuch 3. 8 g Malonester wurden in 100 g Nitrobenzol (Kp. 211°; DK = 35) gelöst, worauf die Lösung unter langsamer Zugabe von 5 g (1/20 Mol.) Anilin zum Sieden erhitzt wurde. Die Durchführung des Versuchs erfolgte im übrigen wie vorstehend. Auch hier war Malondianilid Reaktionsprodukt.

Desgleichen führte die Umsetzung von 1,6 g (1/100 Mol.) Malonester mit 0,9 g (1/100 Mol.) Anilin in erhitztem Paraffinöl (Reaktionstemperatur ca. 260°) oder siedendem Dodecanol (Kp. 255°) zum Dianilid der Malonsäure. Zur Aufarbeitung der Paraffinöl- bzw. Dodecanollösungen wurde nach dem Erkalten mit Petroläther versetzt, filtriert und der Rückstand mit Petroläther gewaschen. Das Produkt war bei dieser Behandlung in den meisten Fällen schon ziemlich rein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol wurden Substanzen erhalten, die einen den Literaturangaben entsprechenden Schmelzpunkt besaßen.

Versuch 4. 1,6 g Malonester wurden mit 0,9 g Anilin in der Wärme in Gegenwart von Natriumalkoholat, durch Lösen von 0,5 g Natrium in 40 ccm Äthylalkohol erhalten, zur Umsetzung gebracht. Kondensationsprodukt war jedoch auch hier wieder Malonsäuredianilid.

Thermische Zersetzung von Malonsäuredianilid.

Beim trockenen Erhitzen des Malonsäuredianilids wurden die schon von P. Baumgarten und Mitarbeiter beobachteten Produkte erhalten (1).

Das Erhitzen des Dianilids in siedendem Malonester, Nitrobenzol, Laurinalkohol und 240° heißem Paraffinöl führte zu keinen Ergebnissen. In allen Fällen, in denen nicht durch Überhitzen weitergehende Zersetzung erfolgte, konnte nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden. Die Aufarbeitung der Paraffinöl- und Dodecanollösungen wurde, wie oben angegeben, vorgenommen.

2 g Malonsäuredianilid wurden in 50 ccm siedendem Phthalsäurediäthylester (Kp. 298°) unter sonst gleichen Bedingungen, wie vorstehend bei der Umsetzung von Anilin mit überschüssigem Malonester beschrieben, erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung

filtriert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz 203° [Phthalsäurephenylimid F. 203° (12)].

N-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

1,7 g (1/100 g Mol.) Diphenylamin wurden mit 1,6 g (1/100 Mol.) Malonester im Metallbad auf ca. 240° (Badtemperatur) erhitzt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Kondensation von gleichen Teilen Anilin mit Malonsäurediäthylester. Nach beendeter Reaktion wurde das erkaltete Umsetzungsprodukt in siedender verdünnter Natronlauge verteilt, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure in geringem Überschuß, so daß die Flüssigkeit gerade deutlich sauer war, versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Ausbeute ca. 80%. Das N-Phenyl-4-oxy-α-carbostyril stellt eine feinkrystalline farblose Substanz dar, die mit 1 Mol. Essigsäure krystallisiert. Schmelzpunkt ca. 300° (unkorr.; unter Zersetzung).

5,945 mg Sbst.: 0,245 ccm N (18°, 761 mm)
$C_{15}H_{11}O_2N \cdot C_2H_4O_2$ (297): Ber. 4,72% N
Gef. 4,84% N.

Die Substanz ist löslich in verdünnter Natronlauge, Soda- und Ammoniaklösung.

Umsetzung von Acetanilid mit Malonsäurediäthylester.

2,7 g (1/50 Mol.) Acetanilid wurden mit 3,2 g (1/50 Mol.) Malonsäurediäthylester im Metallbad auf ca. 250° erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wurde trocken gesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das dabei erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt des Acetanilids (F. 115°).

Thermische Zersetzung von Cyanmalonsäureäthylesteranilid.

Das Anilid wurde auf dem von Michael und Cobb (6) beschriebenen Wege durch Kondensation von Phenylisocyanat mit Natriumcyanessigester und anschließende Behandlung des Kondensationsproduktes mit verdünnter Salzsäure dargestellt.

2 g Esteranilid (F. 145°) wurden vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das gereinigte Produkt besaß den Schmelzpunkt des Cyanmalon-

säuredianilids (F. 192°). Beim stärkeren Erhitzen des Dianilids trat vollständige Zersetzung ein. Aus dem harzähnlichen Rückstand ließ sich durch Behandlung mit Alkalilauge kein Chinolonderivat herauslösen.

2 g Esteranilid wurden in Paraffinöl bzw. Dodecanol auf ca. 250° erhitzt. Es erfolgte lebhafte Gasentwicklung, während die Substanz in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde mit Petroläther versetzt und filtriert. Der Rückstand erwies sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als aus zwei verschiedenen Stoffen bestehend. Er wurde darauf in Petroläther suspendiert, wobei eine Aufteilung in eine spezifisch leichtere und eine schwerere Substanz eintrat, die sich durch Schlämmen von einander trennen ließen. Das leichtere Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Cyanmalonsäuredianilids, die schwerere Verbindung den des Diphenylharnstoffs (F. 235°).

Umsetzung von Anilin mit Methantricarbonsäuretriäthylester.

0,3 g (0,003 Mol.) Anilin wurden mit 0,8 g (0,003 Mol.) Methantricarbonsäureester zunächst auf 240°, dann auf ca. 300° im Metallbad erhitzt. Nach dem Erkalten bildete sich ein Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet wurde. Er bestand aus einem Gemisch des Methantricarbonsäuretrianilids (I) mit Carbäthoxymalonsäuredianilid (II). Eine Trennung der Bestandteile des Gemischs durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig wurde zwar versucht, führte aber infolge der geringen Substanzmengen zu keinem Erfolg. Schmelpunkt des Produktes — glänzende farblose Nädelchen — 295—296° (unkorr.; unter Zersetzung).

6,475 mg Sbst.: 0,5782 ccm N (16°, 760 mm)
5,591 mg Sbst.: 10,410 mg CO_2, 1,080 mg H_2O, 0,008 mg Rst.
Ber. für ein Gemisch von 50% I, $C_{22}H_{19}O_2N_3$ (373)
und 50% II, $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (326)
68,6 % C, 5,28% H, 10,01% N
Gef. 68,51% C, 4,35% H, 10,55% N.

Umsetzung von Anilin mit Mesoxalsäurediäthylester.

0,5 g (0,005 Mol.) Anilin wurden mit 0,9 g (0,005 Mol.) wasserfreiem Mesoxalester auf 150—160° im Metallbad erhitzt. Ein Nachteil bei der Umsetzung mit Mesoxalester ist dessen niedrige Zersetzungstemperatur (ca. 180°), die nicht erlaubt, bis zum Siede-

punkt des Anilins zu erhitzen, um dadurch begünstigend auf die Ringschlußreaktion einzuwirken. Nach dem Erkalten wurde das zähflüssige Reaktionsprodukt mit Alkalilauge behandelt. Es konnte jedoch kein Chinisatin herausgelöst werden. Versuche, durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln — Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform — ein krystallines Produkt zu isolieren, mißlangen.

7,8-Benz-2,3,4-trioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (7,8-Benz-chinisatin).

1,4 g (1/100 Mol.) α-Naphthylamin wurden mit 1,7 g (1/100 Mol.) wasserfreiem Mesoxalsäurediäthylester oder 1,4 g (1/100 Mol.) Mesoxalsäurehydrat im Luftbad auf ca. 170° erhitzt (Reaktionstemperatur bei Verwendung von Mesoxalsäurehydrat etwas höher). Die Umsetzung war recht lebhaft. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Alkalilauge aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die ausgefällte Substanz wurde nicht durch Umkrystallisieren, da sie entweder leicht oder zu schwer löslich oder aber zu übersättigten Lösungen zu neigen schien, sondern durch wiederholtes Umfällen gereinigt. Das auf diese Art erhaltene 7,8-Benzchinisatin ist eine dunkelrote feinkrystalline Substanz vom Schmelzpunkt $>340°$, die 1 Mol. Wasser enthält (Ausbeute ca. 70%).

6,528 mg Sbst.: 0,3313 ccm N (19°, 760 mm)
4,857 mg Sbst.: 11,495 mg CO_2, 1,450 mg H_2O
$C_{13}H_7O_3N \cdot 1\ H_2O$ (243): Ber. 64,9 % C, 3,7 % H, 5,77% N
Gef. 64,58% C, 3,34% H, 5,93% N.

Umsetzung von β-Aminopyridin mit Malonsäurediäthylester.

0,5 g (0,005 Mol.) β-Aminopyridin wurden mit 0,8 g (0,005 Mol.) Malonsäurediäthylester im Metallbad auf ca. 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete das Reaktionsprodukt eine zähe Schmiere, die mit siedendem Benzol extrahiert wurde. Beim Zusatz von Petroläther zu der Benzollösung fiel ein krystallines Produkt aus, das sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol als β-Aminopyridin (F. 64°) erwies.

Umsetzung von γ-Aminopyridin mit Malonsäurediäthylester.

4,7 g (1/20 Mol.) γ-Aminopyridin wurden mit 8 g (1/20 Mol.) Malonester im Paraffinbad auf ca. 180° (Badtemperatur) erhitzt.

Es entstand ein dunkelrotes viskoses Produkt, das nach dem Ausziehen mit Benzol und Versetzen mit Petroläther farblose Krystalle vom Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials (F. 158°) gab.

Umsetzung von Indol mit Malonsäurediäthylester und Äthylmalonsäurediäthylester.

1,2 g (1/100 Mol.) Indol wurden mit 1,6 g (1/100 Mol.) Malonester bzw. 1,9 g (1/100 Mol.) Äthylmalonester zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Krystallbrei abgesaugt und getrocknet. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 52°, d. h. der Ausgangsstoff — Indol — wurde zurückerhalten.

Umsetzung von Carbazol mit Malonsäurediäthylester.

3,3 g Carbazol (1/50 Mol.) wurden mit 3,2 g (1/50 Mol.) Malonester im Metallbad auf ca. 250° erhitzt. Da eine Probe des erhaltenen Reaktionsproduktes in Alkalilauge unlöslich war, wurde die Substanz im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert. Eine Probe der dabei erhaltenen farblosen Verbindung zeigte jedoch den Schmelzpunkt des Carbazols (F. 238°.).

3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

16,7 g (1/10 Mol.) Carbazol wurden mit 18,7 g (1/10 Mol.) Äthylmalonester im Metallbad auf 270—280° erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde das erstarrte Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge mehrmals heiß extrahiert. Die vereinigten alkalischen Filtrate wurden mit verdünnter Salzsäure übersäuert und filtriert. Der Rückstand betrug ca. 20 g (76% Ausbeute der Theorie) und bestand aus einer schwach gelblichen krystallinen Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildete das 3-Äthyl-,1-8[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 257—258° (unkorr.).

6,027 mg Sbst.: 0,3008 ccm N (19°, 748 mm)
4,859 mg Sbst.: 13,800 mg CO_2, 2,140 mg H_2O
$C_{17}H_{13}O_2N$ (263): Ber. 77,50% C, 4,94% H, 5,32% N
Gef. 77,50% C, 4,93% H, 5,74% N.

3-Phenyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

1,7 g (1/100 Mol.) Carbazol wurden mit 2,5 g (ca. 1/100 Mol.) Phenylmalonsäurediäthylester im Metallbad erhitzt (Badtemperatur 300—320°). Nach dem Umfällen und Umkrystallisieren aus Eisessig besaß das 3-Phenyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin den Schmelzpunkt 207—208° (unkorr.). Die Substanz bildet farblose glänzende Kryställchen.

6,467 mg Sbst.: 0,2695 ccm N (18°,758 mm)
5,198 mg Sbst.: 15,410 mg CO_2, 1,950 mg H_2O
$C_{21}H_{13}O_2N$ (311): Ber. 81,0% C, 4,18% H, 4,50% N
Gef. 80,9% C, 4,20% H, 4,87% N.

Umsetzung von Carbazol mit Mesoxalsäurediäthylester.

1,7 g (1/100 Mol.) Carbazol wurden mit 1,8 g (1/100 Mol.) wasserfreiem Mesoxalester erhitzt (Umsetzungstemperatur ca. 180°). Das Reaktionsprodukt war jedoch unverändertes Carbazol, wie sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig aus seinem Schmelzpunkt (F. 238°) ergab.

Umsetzung von Carbazol mit Methantricarbonsäureester, Brommalonester, Malondiamid und Malonylchlorid.

Je 1,7 g (1/100 Mol.) Carbazol wurden mit 2,3 g (1/100 Mol.) Methantricarbonsäureester, 2,4 g (1/100 Mol.) Brommalonester, 1 g (1/100 Mol.) Malondiamid oder 1,4 g (1/100 Mol.) Malonylchlorid bei verschiedenen Temperaturen zur Umsetzung gebracht. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte durch Behandlung mit Alkalilauge zeigte stets, daß keine sauren alkalilöslichen 4-Oxy-α-carbostyrilderivate entstanden waren.

Umsetzung von 3-Nitrocarbazol mit Malonsäurediäthylester, Mesoxalsäurediäthylester und Malondiamid.

Es wurde je 1/100 Mol. 3-Nitrocarbazol (ca. 2 g) mit der entsprechenden Menge Ester bzw. Amid erhitzt. Eine Reaktion unter Ringschluß zur Chinolonverbindung fand nicht statt, wie die Prüfung der Umsetzungsprodukte mit Alkalilauge ergab.

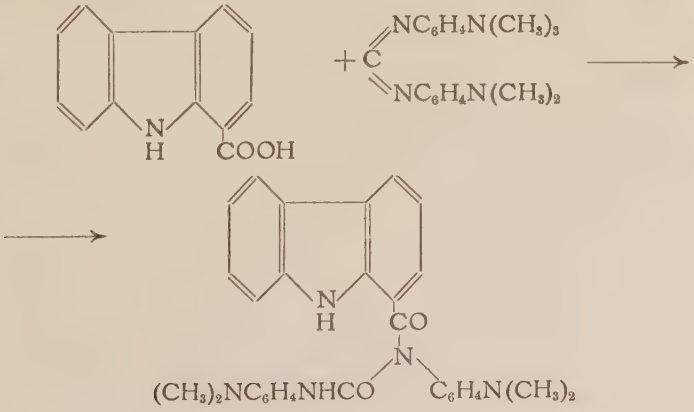
Oxydation des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins.

1 g 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurde mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (0,7 g) in verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das überschüssige Permanganat wurde durch Zugabe von Schwefliger Säure zerstört. Das farblose Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, durch Lösen in Natronlauge, Filtrieren der Lösung, Zusatz von Salzsäure zum Filtrat umgefällt und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Die reine Substanz stellt eine farblose krystalline Verbindung vom Schmelzpunkt 270—271° (unkorr.) dar. Der Schmelzpunkt entspricht den Literaturangaben für Carbazol-1-carbonsäure (13).

6,158 mg Sbst.: 0,3557 ccm N (16°,763 mm)
5,020 mg Sbst.: 13,805 mg CO_2, 1,950 mg H_2O, 0,008 mg Rst.
$C_{13}H_9O_2N$ (211): Gef. 74,12% C, 4,29% H, 6,85% N.
Ber. 73,9 % C, 4,26% H, 6,63% N

Die Oxydation des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins in neutraler (Aceton) und alkalischer (Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat) Lösung führte entweder zu Produkten, die mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression zeigten, also mit diesem identisch waren, oder ebenfalls zur Carbazol-1-carbonsäure.

Die Identifizierung des Oxydationsproduktes als Carbazol-1-carbonsäure erfolgte zusätzlich durch Überführung in das Ureid des Carbo-di-[p-dimethylaminophenylimids]:



0,1 g Carbodiimid wurde mit der gleichen Menge der Säure in 10 ccm Aceton zur Umsetzung gebracht. Nach einigem Stehenlassen krystallisierte das Ureid in schönen, grünstichig gelben, glänzenden Stäbchen aus, die, mit Aceton gewaschen und getrocknet, den Schmelzpunkt 113—114° (unkorr.; unter Zersetzung) zeigten. Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Aceton.

6,409 mg Sbst.: 0,7027 ccm N (18°,765 mm)

$C_{13}H_9O_2N \cdot C_{17}H_{20}N_4 \cdot 1(CH_3)_2CO$ (549): Ber. 12,74% N
Gef. 12,95% N.

3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolin.

20 g Zinkwolle wurden mit einer Lösung von 2 g Sublimat in 1 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser amalgamiert. 5 g 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurden darauf mit dem amalgamierten Zink in einem Gemisch von 200 ccm Eisessig, 50 ccm Toluol, 35 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser am Rückfluß erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen wurde das Lösungsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Toluol verdampft und die verbliebene Lösung filtriert. Der graugrüne Rückstand (ca. 3,7 g) wurde mehrmals mit Lauge heiß extrahiert, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig besaß das 3-Äthyl-1,8-[2′.3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolin den Schmelzpunkt 128—129° (unkorr.). Die Substanz bildet farblose glänzende Nädelchen.

6,380 mg Sbst.: 0,3136 ccm N (20°,757 mm)

5,306 mg Sbst.: 16,035 mg CO_2, 2,510 mg H_2O

$C_{17}H_{13}ON$ (247): Ber. 82,6 % C, 5,27% H, 5,67% N
Gef. 82,44% C, 5,29% H, 5,70% N.

Oxydation des 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2-oxo-1,2-dihydrochinolins.

1,2 g Dihydroverbindung wurden mit Kaliumpermanganat (ca. 1 g) in 200 ccm Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen der Acetonlösung mit Wasser wurde Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet. Rückstand nach dem Filtrieren ca. 1,2 g. Die Substanz wurde mehrere Male aus alkalischer Lösung durch Säurezusatz ausgefällt, schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 257—258° (unkorr.). Die Verbindung zeigte im Gemisch mit 3-Äthyl-1,8-[2′,3′-benzpyrrolo]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin keine Schmelzpunktsdepression, war also mit diesem identisch.

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit konzentrierter Salzsäure und verdünntem Wasserstoffperoxyd.

1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon.

2 g α-Naphthochinolon wurden mit 100 ccm Wasserstoffperoxyd (3%ig) und 100 ccm konzentrierter Salzsäure (24%ig) mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt des zitronengelben Reaktionsproduktes ca. 226°. Erhalten wurden ca. 2,6 g. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der Substanz aus Eisessig ließ sich eine Fraktion anreichern, die nach ebenfalls wiederholtem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel den Schmelzpunkt 236—237° (Zers.; unkorr.) zeigte. Das 1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon bildet aus Eisessig gelbe glänzende Blättchen. Die Verbindung ist wenig in Äthylalkohol, besser in Amylalkohol und gut in Pyridin und Eisessig löslich. In wässerigem Ammoniak löst sich die Substanz mit karminroter Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösung fällt ein olivgrünes Produkt aus. In Natronlauge färbt sich die Substanz tiefrot, löst sich dann aber mit gelber Farbe. Erhitzen dieser Lösung ist ohne sichtbaren Einfluß.

4,615 mg Sbst.: 9,085 mg CO_2, 1,020 mg H_2O, 0,014 mg Rst.
15,821 mg Sbst.: 17,730 mg AgCl
5,095 mg Sbst.: 0,2323 ccm N (19°,761 mm)
$C_{12}H_7O_2NCl_2$ (268): Ber. 53,7 % C, 2,61% H, 5,22% N, 26,5 % Cl
Gef. 53,76% C, 2,61% H, 5,33% N, 27,72% Cl.

1-Chlorimino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon.

2 g α-Naphthochinolon wurden längere Zeit (ca. 3 Tage) mit 100 ccm Hydroperoxyd und 100 ccm Salzsäure am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden etwa 2,8 g einer gelben Substanz vom Schmelzpunkt ca. 256° erhalten. Das Produkt wurde in Aceton aufgenommen und die Acetonlösung mit Petroläther versetzt. Vom Ausgefällten wurde abfiltriert und die Aceton-Petrolätherlösung eingedunstet. Das auf diese Weise vorgereinigte Rohprodukt wurde dann aus Eisessig fraktioniert krystallisiert. Die Hauptfraktion wurde noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, bis das Produkt einen bis auf ca. 3° konstanten Schmelzpunkt besaß (ca. 271° unter Zers.; unkorr.). Eine weitere Reinigung durch fraktionierte

Krystallisation war infolge der stark verminderten Substanzmenge nicht möglich. Das 1-Chlorimino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon bildet orangegelbe glänzende Blättchen.

6,773 mg Sbst.: 0,291 ccm N (22°,751 mm)
10,430 mg Sbst.: 13,865 mg AgCl
5,462 mg Sbst: 10,020 mg CO_2, 0,950 mg H_2O, 0,021 mg Rst.
$C_{12}H_6NCl_3O_2$ (302): Ber. 47,75% C,1,99% H,4,64% N,35,1% Cl
Gef. 50,25% C,1,95% H,4,91% N,32,88% Cl.

Nach den Analysenergebnissen war die Substanz noch durch das 1-Imino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon verunreinigt.

4-Oxy-2-dichloracetyl-α-naphthylamin.

Die Reduktion wurde mit einem durch Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Wasserstoffperoxyd-Salzsäure erhaltenen Produkt durchgeführt.

1 g Zinkstaub wurde mit einer Lösung von 0,1 g Sublimat in 0,1 ccm konzentrierter Salzsäure und 1,5 ccm Wasser amalgamiert. Das amalgamierte Zink wurde darauf mit einem Gemisch von 0,8 ccm Wasser, 2 ccm konzentrierter Salzsäure, 1 ccm Toluol, 5 ccm Eisessig und 0,5 g des gelben Chlorierungsproduktes am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Salzsäure zur Lösung überschüssigen Zinks zugegeben, mit Wasser verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat wurde durch erneuten Wasserzusatz eine farblose Substanz gefällt, die in Natronlauge löslich war. Das Produkt war schwer löslich in Alkohol und Benzol und bildete aus Eisessig farblose Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 321° (unkorr.; unter Zersetzung). Die Verbindung wird beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd nicht verändert.

2,855 mg Sbst.: 0,125 ccm N (21°,760 mm)
19,549 mg Sbst.: 19,640 mg AgCl
5,255 mg Sbst.: 10,760 mg CO_2, 1,330 mg H_2O, 0,013 mg Rst.
Ber. für 4-Oxy-2-dichloracetyl-α-naphthylamin,
$C_{12}H_9O_2NCl_2$ (270): 53,4% C,3,33% H,5,18% N,26,3% Cl
Ber. für α-Naphthochinolon,
$C_{13}H_9O_2N$ (211): 73,9% C,4,27% H,6,64% N
Gef. 55,70% C,2,84% H,5,08% N,24,85% Cl.

Nach den Analysenwerten liegt ein Gemisch von überwiegend 4-Oxy-2-dichloracetyl-α-naphthylamin mit wenig von der Darstellung des Ausgangsmaterials herrührendem α-Naphthochinolon vor. Auf

eine weitere Reindarstellung wurde verzichtet, da der Versuch lediglich orientierenden Sinn hatte.

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Unterchloriger Säure. 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon.

Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Chlor wurde mit überschüssigem Wismutoxyd geschüttelt. Nach längerem Schütteln wurde abfiltriert. Die so erhaltene verdünnte wässerige Lösung von Unterchloriger Säure diente zur Umsetzung mit dem Chinolon.

1 g α-Naphthochinolon wurde mit einer wässerigen Lösung von Unterchloriger Säure mehrere Tage geschüttelt. Das zitronengelbe Produkt wurde abfiltriert. Schmelzpunkt ca. 219°, Ausbeute ca. 1,4 g. Es wurde in der gerade ausreichenden Menge Aceton gelöst. Zu der Acetonlösung wurde Petroläther gegeben, bis eine Vermehrung des Niederschlages nicht mehr erfolgte, und dann abfiltriert. Der Rückstand besaß den Schmelzpunkt 326°, bestand also aus nicht umgesetztem α-Naphthochinolon. Gewicht des abfiltrierten α-Naphthochinolons ca. 0,5 g. Die gelbe Aceton-Petrolätherlösung wurde eingedunstet. Rückstand hellgelbe krystalline Substanz vom Schmelzpunkt ca. 238°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon gelbe, feine, glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkt 241—242° (Zers.; unkorr.).

6,073 mg Sbst.: 0,2675 ccm N (20°,763 mm)
13,209 mg Sbst.: 13,115 mg AgCl
5,485 mg Sbst.: 11,205 mg CO_2, 1,280 mg H_2O, 0,008 mg Rst.
$C_{13}H_7O_2NCl_2$ (280): Gef. 55,76% C, 2,62% H, 5,15% N, 24,56% Cl.
Ber. 55,7 % C, 2,5 % H, 5,0 % N, 25,3 % Cl

Beim Behandeln mit Natronlauge färbt sich das 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon rot, um dann langsam mit gelber Farbe in Lösung zu gehen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt ein zunächst farbloses, dann dunkelrot werdendes Produkt aus, das sich als 7,8-Benzchinisatin erweist. Das Chinisatinderivat krystallisiert mit einem Mol. Wasser. Es wurde durch Umfällen gereinigt (F. >340°).

6,465 mg Sbst.: 0,3106 ccm N (17°,760 mm)
$C_{13}H_7O_3N \cdot 1\ H_2O$ (243): Ber. 5,77% N
Gef. 5,65% N.

1-Oximino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon (bzw. 4-Nitroso-3-dichloracetyl-α-naphthol).

0,5 g 3,3-Dichlor-α-naphthochinolon wurden mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd (3%ig) am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das dunkelgelbe Produkt abfiltriert und getrocknet (ca. 0,5 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet das 1-Oximino-2-dichloracetyl-1,4-naphthochinon dunkelgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 252—253° (Zers.; unkorr.).

5,792 mg Sbst.: 0,244 ccm N (15°,760 mm)
3,800 mg Sbst.: 3,779 mg AgCl
5,591 mg Sbst.: 10,410 mg CO_2 1,080 mg H_2O, 0,008 mg Rst.
$C_{12}H_7O_3NCl_2$ (284): Ber. 50,8 % C, 2,46% H, 4,93% N, 25,00% Cl.
Gef. 50,88% C, 2,17% H, 5,00% N, 24,60% Cl.

Umsetzung von α-Naphthochinolon mit Salpetersäure.
3,3-Dinitro-α-naphthochinolon.

1 g α-Naphthochinolon wurde mit verdünnter Salpetersäure (30—35%ig) am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit Wasser verdünnt und filtriert. Rückstand ca. 1,4 g. Das dunkelgelbe Produkt ist äußerst schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Am besten eignet sich noch zum Umkrystallisieren Eisessig, von dem aber große Mengen gebraucht werden, um die Substanz restlos in Lösung zu bringen. Z. B. sind 500—800 ccm Eisessig zum Lösen von 1 g Rohprodukt nötig. Das Nitrierungsprodukt wurde deshalb nicht vollständig in heißem Eisessig gelöst. Der Rückstand wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten ein dunkelgelbes krystallines Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 291° (Zers.; unkorr.) besaß. Es erwies sich als 3,3-Dinitro-α-naphthochinolon.

5,993 mg Sbst.: 0,6938 ccm N (18°, 763 mm)
5,209 mg Sbst.: 9,975 mg CO_2, 1,130 mg H_2O, 0,015 mg Rst.
$C_{10}H_7O_6N_3$ (301): Ber. 51,8% C, 2,32% H, 13,94% N
Gef. 52,41% C, 2,44% H, 13,63% N.

Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird das Produkt farblos und ist danach sowohl in Säuren als auch Alkalien löslich.

3-Mononitro-α-naphthochinolon.

Aus den Mutterlaugen der Dinitroverbindung krystallisierte ein hellgelbes zusammen mit einem dunkelroten Produkt aus. Nach

dem Absaugen wurde das Gemisch in Petroläther suspendiert und so gut es ging durch Schlämmen getrennt. Die dunkelrote Substanz blieb als spezifisch schwerere im Gefäß. Eine Trennung der hellgelben von der dunkelroten Substanz durch fraktionierte Krystallisation des Rohproduktes war nicht möglich. Nach dem Schlämmprozeß gelang es, die hellgelbe Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren von anhaftenden Resten des roten Produktes zu befreien. Die hellgelbe feinkrystalline Substanz war jedoch trotz wiederholter Krystallisation stets ein Gemisch. Die Analysenergebnisse lassen darauf schließen, daß ca. 45% Mononitroverbindung (I) neben ca. 55% Dinitroverbindung (II) vorliegen. Schmelzpunkt des Gemischs ca. 278° (unkorr.; unter Zersetzung).

6,618 mg Sbst.: 0,7301 ccm N (19°,755 mm)
4.918 mg Sbst.: 9,955 mg CO_2,1,170 mg H_2O
Ber. für ein Gemisch von 45% I, $C_{13}H_8O_4N_3$ (256)
und 55% II, $C_{13}H_7O_6N_3$ (301).
55,6 % C, 2,65% H, 12,7 % N
Gef. 55,23% C, 2,66% H, 12,81% N.

1-Imino-2-dinitroacetyl-1,4-naphthochinon.

Die vorstehend durch Schlämmen abgetrennte rote Substanz konnte durch Umkrystallisieren von anhaftenden gelben Teilchen nicht befreit werden, da die Substanzmenge zu gering war. Nach dem Analysenergebnis liegt im wesentlichen ein Gemisch des 1-Imino-2-dinitroacetyl-1,4-naphthochinons (I) mit dem 3-Mononitro-α-naphthochinolon (II) vor. Schmelzpunkt des Gemischs 274—275° (Zers.; unkorr.).

5,916 mg Sbst.: 0,6233 ccm N (19°,755 mm)
4,710 mg Sbst.: 9,115 mg CO_2, 1,120 mg H_2O, 0,005 mg Rst.
Ber. für I,$C_{12}H_7O_6N_3$ (289),
49,8% C,2,42% H,14,53% N
für II, $C_{13}H_8O_4N_2$ (256)
60,9% C,3,13% H,10,92% N
Gef. 52,80% C,2,66% H,12,24% N.

2,4-Dichlor-α-naphthochinolin.

1 g α-Naphthochinolon wurde mit 2,5 g Phosphorpentachlorid (berechnet ca. 1 g) auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, abfiltriert, mit Wasser gewa-

schen und getrocknet. Der Rückstand war in Alkalilauge unlöslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet das 2,4-Dichlor-α-naphthochinolin farblose glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 133—134° (unkorr.).

5,702 mg Sbst.: 0,2714 ccm N (18°,763 mm)
10,520 mg Sbst.: 12,230 mg AgCl
4,609 mg Sbst.: 10,600 mg CO_2, 1,220 mg H_2O
$C_{13}H_7NCl_2$ (248): Ber. 62,8 % C, 2,82% H, 5,64% N, 28,6 % Cl
Gef. 62,83% C, 2,97% H, 5,61% N, 28,74% Cl.

Die Verbindung erfährt beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd keine Veränderung.

3-Brom-α-naphthochinolon.

2,1 g (0,01 Mol.) α-Naphthochinolon wurden mit einer Lösung von 3,2 g (0,02 Mol.) Brom in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff ca. 16 Stunden geschüttelt. Rohprodukt nach dem Abfiltrieren ca. 3,7 g. Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren. Wasserstoffperoxyd wirkt nicht ein. Das Rohprodukt enthält 1 Mol. HBr, das beim Trocknen abgegeben wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Trocknen über Kaliumhydroxyd in der evakuierten und erwärmten Pistole bildet das 3-Brom-α-naphthochinolon farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 259—260° (unkorr.; Zers.).

5,999 mg Sbst.: 0,247 ccm N (23°,762 mm)
10,531 mg Sbst.: 7,060 mg AgBr.
4,585 mg Sbst.: 9,050 mg CO_2, 1,160 mg H_2O, 0,008 mg Rst.
Ber. 53,8 % C, 2,76% H, 4,83% N, 27,6 % Br
Gef. 53,96% C, 2,84% H, 4,76% N, 28,54% Br.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Baumgarten ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer ergebensten Dank sagen für das wohlwollende Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, für die stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung sowie für die Unterstützung, welche er mir bei der vorliegenden Arbeit hat zuteil werden lassen.

Literatur.

(1) P. Baumgarten und W. Kärgel. Ber. dtsch. chem. Ges. 60.832 (1927).

(2) W. J. Svirbely und J. C. Warner. J. Amer. chem. Soc. 57.655 (1935).

(3) H. Waldmann. J. prakt. Chem. 147.321 (1937).

(4) I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. F. P. 672.625 (1930).

(5) I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. D.R.P. 505.798 (1930).

(6) A. Michael und Ph. H. Cobb. Liebigs Ann. Chem. 363.7.78 (1908).

(7) F. Pabst. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 267.325 (1929).

(8) A. Meyer und P. Heimann. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204.1204 (1937).

(9) A. E. Tschitschibabin. Ber. dtsch. chem. Ges. 57.1168 (1924).

(10) J. Ourisson und M. Kastner. Congr. Chim. ind. Nancy 18.II.983. 1938 (C. 1939.II.3030.).

(11) Beilstein. 4. Auflage. Band XII, Seite 293.

(12) Richter, Seite 2691 Nr. 32.

(13) Beilstein. 4. Auflage. Band XXII, Seite 99.

Lebenslauf.

Am 30. September 1915 bin ich als Sohn des Architekten Max Riedel und seiner Ehefrau Ella, geb. Klempin, in Berlin geboren. Vom sechsten Lebensjahr an besuchte ich $3^1/_2$ Jahre die Volksschule, dann die 6. Oberrealschule mit Reformrealgymnasium in Berlin. Ostern 1934 bestand ich die Reifeprüfung und wurde im November 1934 an der Berliner Universität immatrikuliert, an der ich das erste und zweite Verbandsexamen ablegte.

Die Dissertation fertigte ich im Chemischen Institut der Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Baumgarten an.